

工學博士 學位請求論文 發表概要

亞鉛－酸化銀 2 次 電池의 亞鉛極에 미치는

添加劑의 影響

Effects of Additives on the Zn Electrode of

Zn－AgO Secondary Battery

指導教授 文 慶 萬

2003 年 11 月 24 日

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

朴 景 和

工學博士 學位論文

亞鉛－酸化銀 2 次 電池의 亞鉛極에 미치는

添加劑의 影響

Effects of Additives on the Zn Electrode of

Zn-AgO Secondary Battery

指導教授 文 慶 萬

2004 年 2 月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

朴 景 和

本 論文을 朴景和의 工學博士 學位論文으로
認准함

主審 李 明 勳 ㉠

副審 李 成 根 ㉠

副審 金 允 海 ㉠

副審 李 柄 雨 ㉠

副審 文 慶 萬 ㉠

2004 年 2 月 22 日

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

朴 景 和

< List of Tables >

<Chapter 1>

Table 1.1	OCVs of battery system using Zn anode.	2
-----------	---	---

<Chapter 2>

Table 2.1	Amount of solute ions and unbound water molecules.	15
Table 2.2	Chemical composition of precipitates.	20

<Chapter 3>

Table 3.1	The quantity and kinds of additives.	43
Table 3.2	The experimental data obtained by potentiodynamic polarization test of zinc electrode with and without additives in 40 wt.% KOH.	54

<Chapter 4>

Table 4.1	Condition of charge-discharge cycle life test.	70
Table 4.2	Experimental data obtained by potentiodynamic polarization test with Tafel analyses in 40 wt.% KOH solution with and without additives.	80

<Chapter 5>

Table 5.1	The electrodes and experimental solution with some kinds of additives.	103
Table 5.2	Experimental data obtained by potentiodynamic polarization test with Tafel analyses in 40 wt.% KOH solution with and without additives.	109

Table 5.3 The data of polarization properties obtained by cyclic volta-mmograms.	121
--	-----

< List of Figures >

<Chapter 2>

Fig. 2.1 ZnO concentration in KOH solution at 25 °C.	20
Fig. 2.2 Raman spectra of zincate in the presence of additives.	23
Fig. 2.3 Summary of reaction to form zincate.	33
Fig. 2.4 Schematic diagrams of dissolution and oxide film formation in anodic oxidation of Zn illustrating the participation of transport of Zn^{2+} and OH^- ions.	35

<Chapter 3>

Fig. 3.1 Process of Manufacturing of Zn plate.	40
Fig. 3.2 Process of manufacturing of AgO plate.	41
Fig. 3.3 Photographs of Zn plate/AgO plate and inner/outer Seperator.	42
Fig. 3.4 Zn specimen for potentiodynamic polarization test.	44
Fig. 3.5 Zn specimen for potentiodynamic polarization test.	46
Fig. 3.6 Flow chart of Measuring charge-discharge cycle life test.	47
Fig. 3.7 Charge-discharge cycle life test equipment system.	48
Fig. 3.8 Variation of corrosion potential as a function of submerged time in 40 wt.% KOH solution with additives.	50
Fig. 3.9 Polarization curves in 40 wt.% KOH solution with additives after 3days submerged.	53
Fig. 3.10 Variation of corrosion properties as a function of submerged time.	55
Fig. 3.11 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of	

Zn electrode.	57
Fig. 3.12 Variation of discharge voltage of the 1st cycle with discharging current 5 A for 70min.	59
Fig. 3.13 Variation of discharge voltage of 3rd cycle with discharging current 5 A for 70 min.	60
Fig. 3.14 Variation of charge voltage of the 1st cycle with charging current 2 A for 10 min.	61
Fig. 3.15 Variation of charge voltage of 2nd cycle with charging current 2 A for 10min.	61
Fig. 3.16 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with additives after 3 days submerged.	63
Fig. 3.17 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with additives after 5 days submerged.	64
Fig. 3.18 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with additives after 7 days submerged.	65

<Chapter 4>

Fig. 4.1 Photographs of Zn plate/AgO plate and inner/outer Seperator.	71
Fig. 4.2 Cell for accelerated cycle life test.	72
Fig. 4.3 Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged in 40 wt. % KOH solution with and without Pb_3O_4 for 21 days.	74
Fig. 4.4 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 3 days submerged.	77
Fig. 4.5 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 5 days submerged.	78

Fig. 4.6 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 7 days submerged.	79
Fig. 4.7 Variation of polarization properties as a function of submerged days.	81
Fig. 4.8 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of Zn electrode.	83
Fig. 4.9 Variation of discharge voltage of the 1st cycle.	84
Fig. 4.10 Variation of discharging voltage of the 2nd cycle.	84
Fig. 4.11 Variation of discharge voltage of the 3rd cycle.	85
Fig. 4.12 Variation of discharge voltage of the 4th cycle.	85
Fig. 4.13 Variation of discharge voltage of the 5th cycle.	86
Fig. 4.14 Variation of charge voltage of the 1st cycle.	88
Fig. 4.15 Variation of charge voltage of the 2nd cycle.	88
Fig. 4.16 Variation of charge voltage of the 3rd cycle.	89
Fig. 4.17 Variation of charge voltage of the 4th cycle.	89
Fig. 4.18 Variation of charge voltage of the 5th cycle.	90
Fig. 4.19 Variation of the voltage of the 1st cycle under no load after discharge.	91
Fig. 4.20 Variation of the voltage of the 2nd cycle under no load after discharge.	91
Fig. 4.21 Variation of the voltage of the 3rd cycle under no load after discharge.	92
Fig. 4.22 Variation of the voltage of the 4th cycle under no load after discharge.	92
Fig. 4.23 Variation of the voltage of the 5th cycle under no load after discharge.	93
Fig. 4.24 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH	

solution with and without Pb_3O_4 after 3 days submerged.	95
Fig. 4.25 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH	
solution with and without Pb_3O_4 after 5 days submerged.	96
Fig. 4.26 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH	
solution with and without Pb_3O_4 after 7 days submerged.	97

<Chapter 5>

Fig. 5.1 Process of manufacturing of Zn plate.	102
Fig. 5.2 Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged	
in 40 wt.% KOH solution with additives for 21 days.	105
Fig. 5.3 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH	
solution with some additives after 3 days submerged.	108
Fig. 5.4 Variation of polarization properties as a function of	
submerged days.	110
Fig. 5.5 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40	
wt.% KOH solution with no additive.	114
Fig. 5.6 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40	
wt.% KOH solution with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additive.	115
Fig. 5.7 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40	
wt.% KOH solution with citrate additive.	116
Fig. 5.8 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40	
wt.% KOH solution with tartrate additive.	117
Fig. 5.9 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40	
wt.% KOH solution with gluconate additive.	118
Fig. 5.10 1st Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in	
40 wt.% KOH solution with some additives.	119
Fig. 5.11 50th Cyclic voltamograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in	

40 wt.% KOH solution with some additives.	120
Fig. 5.12 Variation of active limit current density of 1st and 50th cycle of cyclic voltammograms.	122
Fig. 5.13 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of Zn electrode.	124
Fig. 5.14 Variation of discharge voltage of the 1st cycle.	125
Fig. 5.15 Variation of discharge voltage of the 3rd cycle.	125
Fig. 5.16 Variation of charge voltage of the 1st cycle.	127
Fig. 5.17 Variation of charge voltage of the 3rd cycle.	127
Fig. 5.18 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 3 days submerged.	129
Fig. 5.19 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 5 days submerged.	130
Fig. 5.20 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 7 days submerged.	131

Abstract

Zn electrode is being widely used as an anode material in alkaline battery systems. It was well known that Zn electrode is comparatively low cost and has a good electrochemical equivalent (820 Ah/Kg) and high open-circuit voltages (OCVs) in many kinds of battery systems.

When Zn electrode was used in highly concentrated KOH electrolyte, however it has a high dissolution rate and a rapid electrochemical reaction. And shape change is often occurred due to the replacement of active material of zinc and the undesirable morphology caused by dendrite growth, so that the cycle life of Zinc electrode as a secondary battery is significantly shortened rather than that of other electrodes.

Therefore, in order to the undesirable characteristics of Zn electrode modification, lots of studies have been carried out such as Zn electrode mixed with Hg, Cd and As etc., replacement of separator surrounding Zn electrode and adding inhibitor in alkaline electrolyte to decrease corrosion rate of Zn electrode.

In this study, corrosion resistance and charging/discharging characteristics of the Zn electrode were investigated with adding Pb_3O_4 as well as some additives such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate and gluconate to electrolyte.

To examine the electrochemical behavior on the Zn electrode were such as various experimental methods measurement of variation of corrosion potential as submerged time, Tafel analysis obtained by potentiodynamic polarization curves, cyclic voltammetry, accelerated cycle life test, and SEM photographs etc. were performed.

Experimental procedures are composed of three parts. ;

Chaper 3 is to confirm the optimum amount of Pb_3O_4 and the effect of additives when they are added to KOH 40 wt. % electrolyte.

The results obtained were as follows ;

1. Corrosion potential was shifted to positive direction with increasing of addition of Pb_3O_4 , however the addition of 0.5 wt. % Pb_3O_4 indicated comparatively stable potential not arising corrosion potential.
2. The addition of Pb_3O_4 increased the corrosion resistance compared to no addition, however, in case of mixed with some additives to Pb_3O_4 its resistance was decreased more or less than that of no addition.
3. In the SEM photographs, the addition of tartrate showed the fine morphology similar to only Pb_3O_4 addition while some additives ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate and gluconate)indicated dendrite growth.
4. It was well known that tartrate addition has a good effect not only improvement of corrosion resistance but also improvement of charging / discharging characteristics.

Chpater 4 is to investigate the effect of Pb_3O_4 on the corrosion resistance of Zn electrode when Pb_3O_4 was mixed to Zn material.

The results obtained were as follows. ;

1. Zn electrode added with Pb_3O_4 showed more positive potential than that of pure Zn electrode.
2. In case of 3 and 5 wt. % Pb_3O_4 addition to Zn electrode, their corrosion potentials were comparatively stable and also corrosion current densities were decreased rather than that of no addition of Pb_3O_4 .
3. Variation of charging / discharging voltage with increasing of cycle life test numbers of the Zn electrode with addition of Pb_3O_4 was smaller than that of pure Zn electrode.
4. 5 wt. % Pb_3O_4 addition showed the considerably improved corrosion resistance as well as improved charging and discharging characteristics rather than any other adding amount of Pb_3O_4 .

Chapter 5 is to examine the corrosion resistance and charging / discharging characteristics of the Zn electrode mixed with 5 wt. % Pb_3O_4 as the other additives were added to 40 wt. % KOH electrolyte at 25°C . Especially their comparative evaluation of each other effect was investigated with electrochemical methods.

The results obtained were as follows ;

1. The corrosion potential of Zn electrode added with Pb_3O_4 showed more positive potential than the value of the pure Zn electrode and

its potential has a tendency to descend as additives were added.

2. The corrosion potential of both the Zn electrode mixed with Pb_3O_4 and the electrode in solution added with additives were generally stable even though time goes by and the corrosion current density also had a tendency of decreasing in general. When the tartrate was added the lowest corrosion current density was obtained at the 7 th day compared to other additives.
3. For the 50th cyclic voltammetric test, both the activity limit current density and the reduction current density have a comparatively large value when tartrate was added.
4. In the charge/discharge cyclic test, dropping range of discharging voltage and charging voltage in the presence of additives were smaller comparing with the case of the pure Zn electrode as numbers of cycle were being increased.
5. In the SEM photographs particle sizes were increased bigger pattern as additives were added. When tartrate was added, the crystal particles were smaller than those of other additives, so dense surface patterns were also obtained.
6. In the result of this study, it was shown that corrosion resistance could be improved with adding Pb_3O_4 to the Zn electrode. And it was considered that the corrosion resistance and charge/discharge capacity together could be also improved predominantly when

some additives were added. Especially, when tartrate was added, the result has the best effect.

And the summary of the results are as follows ;

1. 0.5 wt. % Pb_3O_4 and 4 types additives as electrolyte additives showed a good effect on the electrochemical behavior of Zn electrode. Especially tartrate had a best effect among those additives.
2. Zn electrode with addition of Pb_3O_4 improved not only the corrosion resistance but also properties of charging/discharging voltage.
3. 5 wt. % Pb_3O_4 was the optimum amount adding to Zn electrode to increase the corrosion resistance.
4. Tartrate among those additives had the best effect compared to other additives on the pure Zn electrode as well as Zn electrode with addition of 5 wt. % Pb_3O_4 .

1. 서 론

최근 산업 사회의 급격한 발전과 더불어 전기 에너지의 사용량이 크게 증가하고 있다. 더욱이 지구상의 주요한 에너지 원천인 석유자원의 매장량은 한정되어 있어 선진국들 사이에서는 석유자원의 확보를 위한 치열한 경쟁이 가속화되고 있는 것이 오늘의 현실이다. 그리고 현재 세계 각국의 전력의 상당부분을 차지하고 있는 원자력 발전의 경우 방사선 오염으로 인한 안전상의 문제로 선진국 등에서는 원자력 발전 시설을 폐쇄 하거나 더 이상 증설을 하지 않는 추세에 있다. 이처럼 미래의 에너지원으로서 전기 에너지의 확보는 중요한 문제가 아닐 수 없으며 그 대책의 일환으로서 최근에는 무공해 대체 전기 에너지원으로서 배터리를 시용한 전기 에너지의 생산에 관심이 고조되고 있으며 선진국들 사이에서는 G7 과제로 선정된바 있다. 더욱이 배터리에 의한 전기 에너지의 생산과 사용은 그 이용 효율이 높을 뿐 아니라 기존의 화석연료를 사용하는 에너지원에 비해 환경적인 측면에서 무공해 청정 에너지란 차원에서 그 의미가 크고 또한 최근 산업 사회의 다양한 분야에서 폭넓게 실용화되고 있다. 그 일례로 휴대폰에 사용되고 있는 고성능 리튬 전지, 공기-금속 전지 및 전기 자동차용의 연료 전지 등을 들 수 있다. 또한 다양한 분야에서 필요로 하는 요구 조건에 따라 여러 유형의 배터리가 제품화되어 있는 실정이다.

그 중에서도 아연/산화은 2차 전지(Zn/AgO secondary battery)는 항공 산업과 군수산업 등의 분야에서 특수한 용도로 사용되고 있는 배터리 이다. 그리고 아연/산화은 2차 전지는 소형 경량이면서도 은기판의 높은 전도도와 자기 방전이 적으며 방전 전압의 변화가 적어 연축전지의 4 배, 니카드 전지의 3배에 이르는 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 것으로 보고되고 있다^{1~3)}. 또한 상기한 아연/산화은 2차 전지의 양극으로 사용되고 있는 아연은 가격이 저렴하며 전기화학적 용량(820Ah/kg)이

높고 또한 대부분의 전지 시스템에서 높은 개로 전압(이하 OCV ; Open Circuit Voltage)을 나타내므로 알카리 전지의 양극 으로 폭넓게 사용되고 있다(Table 1.1 참조).

Table 1.1 OCVs of battery system using Zn anode.

OCV	Cathode	OCV	Cathode
1.6	MnO ₂ , acidic	1.65	O ₂ /air
1.5	MnO ₂ , alkaline	2.12	Cl ₂
1.73	NiOOH	1.85	Br ₂
1.85	AgO	1.84	K ₃ [Fe(CN) ₆]

그러나 아연은 낮은 내식성으로 인해 고농도의 알카리 용액에서 용해도가 높고 또한 반응 과정 중에 전극의 표면에 수지상 결정(dendrite)이 생성되어 국부적인 단락을 야기하여 2차 전지의 경우 사이클 수명이 짧다는 단점이 있다^{4~19)}. 따라서 이러한 단점을 극복하고자 하는 연구가 꾸준히 지속되어 왔으며 그 일례로 아연 활물질에 Hg, Cd, As 등을 첨가한 아연 전극을 제조하거나 아연 극을 싸고 있는 세퍼 레이터(seperator)의 재질을 개선 하거나 또는 전해질에 미량의 첨가제 를 넣는 등의 방법 등이 시도되고 있다^{5,10)}. 그러나 많은 연구자들이 성능 향상을 위해 노력하고 있음에도 불구하고 아직 근본적인 해결책은 나오지 않고 있으며 이중 아연 극이나 전해질에 첨가제를 혼입하여 성능 향상을 도모 하는 방법 등이 많이 연구되어 왔으나 이들 연구의 대부분이 첨가제 각각에 대한 단편 적인 연구 결과이며 여러 종류의 첨가제에 대한 종합적인 비교 평가에 대한 전기화학적인 측면에서의 연구는 극히 미미한 실정이다.

본 연구에서는 아연 전극의 내식성을 향상시키기 위한 첨가제로서 Pb₃O₄와 그리고 아연 극의 전지로서의 성능을 향상시킬 수 있다고 단

편적으로 보고된 다음의 4가지 종류의 첨가제 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 구연산 나트륨 (Sodium citrate ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 이하 citrate), 주석산 나트륨 칼륨 (Potassium sodium tartrate ; $\text{COOK} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 이하 tartrate), 포도당 칼슘 (Calcium gluconate ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, 이하 gluconate))을 아연극과 전해액에 혼입하여 이들 첨가제가 아연 극에 미치는 영향에 대한 상대적인 비교 효과와 Pb_3O_4 와 함께 첨가했을 때의 복합적인 상승 효과에 대한 변화 등을 3단계로 나누어 전기 화학적인 측면에서 연구 고찰하였다^{20~31)}. 첫 번째 단계에서는 첨가제의 효과 유무를 확인하기 위하여 Pb_3O_4 와 4가지 종류의 첨가제를 전해액에 첨가하여 침지 시간에 따른 부식전위의 변화, 분극 곡선 및 순환전압전류분석법(cyclic voltammetry) 측정에 의한 부식전류밀도와 기울기 측정, 산화 및 환원 전류의 밀도 측정, SEM 사진 등을 통한 아연 극의 전기화학적 고찰과 충·방전 실험을 통하여 첨가제의 효과를 고찰하였으며, 두 번째로 아연 전극의 경우 충·방전이 계속적으로 되풀이 되는 과정에서 아연의 탈락이 심하므로 Pb_3O_4 가 지속적으로 아연극에 효과를 미치도록 전해질이 아닌 아연 극에 0, 3, 5, 7 wt.%를 각각 혼입하여 Pb_3O_4 가 아연 극에 미치는 영향과 최적량의 Pb_3O_4 함량에 대하여 고찰하였다.

끝으로 전단계에서 결정된 최적량의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 극을 다시 4 가지 종류의 첨가제가 용해된 전해질에서 아연 극의 성능에 미치는 종합적인 영향을 고찰하였다.

본 연구는 전술한 바와 같이 단편적으로 보고되어진 첨가제를 모두 취합하여 상대적 비교 효과를 고찰하였다는 점과 아연극에 첨가되는 Pb_3O_4 의 최적량의 검토 및 Pb_3O_4 와 인히비터(inhibitor)가 함께 첨가되었을 경우의 상호 작용과 효과 등에 대한 전기화학적 고찰은 그 의미가 크다고 사료되며, 또한 알칼리 2차 전지의 양극으로 폭넓게 사용되고 있는 아연극의 성능 향상 개선에 그 일익을 담당하리라 기대된다.

2. 이론적 배경

2.1 알카리 2차 전지용 아연 전극

고가의 전극 재료를 사용하며 복잡한 설계와 구조를 지닌 전지 시스템은 경제적인 이유로 대부분 축전지(storage battery)로 설계 제작되어 사용되고 있다. 예를 들어 아연/산화은 전지[(-) Zn / KOH / AgO (+)] 1차 전지와 자기 방전이 적어 장기 보존에 적합한 보존용 전지(reserve battery) 같은 형은 해양용과 우주용과 같이 비용이 중요시 되지 않는 특수한 분야에만 사용된다^{1~4)}. 또 다른 예로서 Ni/Zn 전지[(-) Zn / KOH / NiOOH (+)]는 실제적으로 사용될 때의 상대적인 잇점과 전지 셀의 설계[가전용 소형 원통형, 전기 자동차(EV ; Electric Vehicle)용 평판형으로 설계가능]라는 측면에서 아연/산화은 전지보다 높은 관심을 받아왔다. 그리하여 장기간에 걸친 연구자료를 종합한 재검토가 1992년에 발표되었으며, 이 전지의 개선된 2극(bipolar) 구조가 소개되기도 하였다^{5~8)}. 그러나 이러한 전지들 역시 경제성과 설계 및 제작에 결점을 가지고 있다.

제 2장에서는 아연/산화은 전지의 기본적인 전기 화학적인 특성을 이해하고 그 중 특히 아연 전극의 특성을 이해하고자 한다.

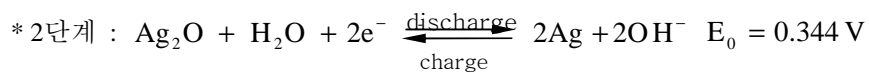
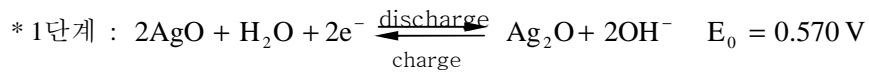
아연/산화은 전극의 기본적인 전기화학적 반응식은 다음과 같다.

2.1.1 음극 전극의 반응

2가의 산화은(AgO) 상태인 음극(cathode)전극은 양극(anode)전극인 아연과 조합될 경우 고율 방전 및 에너지 밀도가 높은 셀(cell)이 되며 여러 범위에 사용된다.

은(Ag)의 원자량은 107.87이고, 밀도는 10.5(g/cm³)이며, 활물질인 산화은(AgO)의 이론적인 전지 용량은 단위 중량 당 0.433 (Ah/g) 이다.

일반적으로 산화은 전극은 충·방전 시 2단계의 반응이 일어나는데 그 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이러한 산화은 전극의 2단계 충방전은 1가 산화은(Ag_2O)과 2가 산화은(AgO)의 형성에 의한 것으로 아연/산화은 전지의 충전전압 곡선에서는 매우 뚜렷하게 나타난다.

방전에 있어서는, 이 2단계의 전압곡선이 저율 방전 시에는 뚜렷하지만 고율 방전 시는 나타나지 않는다.

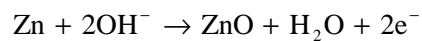
2.1.2 양극 전극의 반응

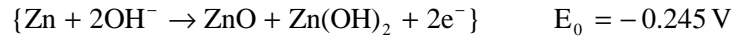
일반적으로 양극(anode)전극의 방전과 충전반응은 다음 3가지의 반응으로 이루어진다. 즉, 방전시는 아연(Zn)이 산화되어 고체상태의 산화아연(ZnO) 또는 수산화아연(Zn(OH)_2)의 반응물질로 된 다음, 다시 가용성 아연 착이온(Zn(OH)_2^+)으로 된다.

충전 시는 방전반응의 역으로 일어나며, 이러한 화학반응을 나타내면 다음과 같다.

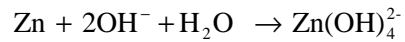
① 방전 반응

* 1 단계 : 아연(Zn)이 산화되어 산화아연(ZnO) 또는 수산화아연(Zn(OH)_2)이 형성된다.





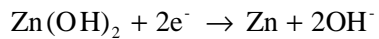
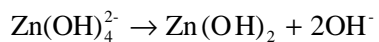
* 2단계 : 이 화합물이 용해되어 수용성 아연 착이온($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)이 된다.



따라서 얇은 막 형태인 산화아연(ZnO) 또는 수산화아연($\text{Zn}(\text{OH})_2$)이 극판에 형성되면 방전반응은 중지된다.

② 충전 반응

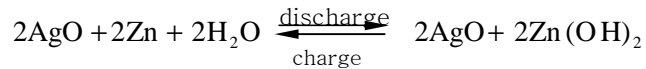
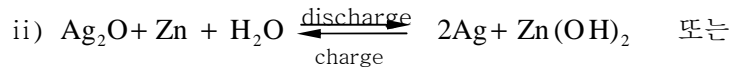
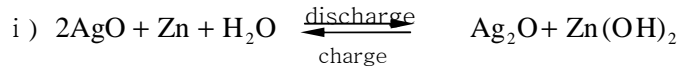
충전 반응은 다음과 같다.



가용성 아연 착이온 $\{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}\}$ 이 다시 아연(Zn)으로 되는 이러한 충전반응의 과정에 아연 극판에 수지상 아연 결정(dendrite)이 성장하게 된다.

2.1.3 총괄적인 셀(cell) 반응

상기의 음극(cathode)과 양극(anode)의 전극 반응을 토대로 셀(cell) 반응을 정리하면 다음과 같다.



상기의 식에서 표준 전위는 i)식의 1가 산화은의 경우 $E_0 = 1.589 \text{ V}$ 이고, ii)식의 2가 산화은의 반응에서는 $E_0 = 1.815 \text{ V}$ 가 된다.

재충전가능 시스템으로의 변화로 아연 전극과 관련된 문제들이 상당히 증대되었다. 1차 전지셀에서 아연 전극의 방전이 단순한 전기화학적 용해인데 반하여, 2차 전지셀에서는 산화 생성물에 대한 고려가 아주 중요하다. 금속 아연 대신 ZnO 또는 ZnOH 로 시작하는 경우에는 영향이 적지만, 어떤 경우엔 KOH 전해질에서 ZnO 또는 ZnOH 의 용해도가 가역 아연 전극의 핵심적인 변수가 된다⁹⁾. 연속적인 충·방전 사이클 후 평판형 전지를 관찰하면 아연의 이동(형상변화; Shape Change)으로 인한 결과가 명백하다. 활물질이 전극 가장자리로부터 이동하여 극판 중심으로 집적되며, 사이클 수가 일정한도 이상으로 초과하면 집전체의 가장자리 부분의 아연은 완전히 소멸되어 버린다.

일반적으로 이 현상이 전지의 수명을 제한하고 있으며 이 아연 이동의 원인 중 하나는 McBreen에 의해 확인된 a) 전류밀도의 차이(inhomogeneous current distribution)로 인하여 고전류 밀도 영역부터 아연이 제거된다는 사실이다¹⁰⁾. 여러 연구자들에 의해 추정되고 있는 또 다른 발생 기구는 b) 전해질 대류가 세퍼레이터(separator)를 거치는 삼투(electro-osmosis)에 의해 유도된다는 것이다¹¹⁾.

형상변화(Shape Change)의 결과로, 아연 전극의 표면적 감소로 인해 밀

도가 증가되고 전극의 다공성이 낮아지며, 최종적으로 부동태화가 빨리 발생한다. 두 가지 형태의 부동태로 활물질이 고갈되기 전에 아연 전극의 방전이 중지될 수 있다. "자연(Spontaneous)" 부동태는 수초 동안으로 고 전류 밀도 상태에서 발생하며, "장기(Long-term)" 부동태는 15 ~ 35 mA/cm²의 전류 밀도 범위에서 수시간의 연속 방전 후 관찰된다. 이 효과는, KOH 전해액 내에서 정상 상태로는 상당히 안정하지만, 핵 형성으로 침전이 야기되면 고체 생성물이 즉각 형성 되어 전극을 차단하는 ZnO의 과포화 용액의 존재로 설명된다.

재충전용 Ni-Zn와 Ag-Zn 전지에서 이 문제는 예비 아연분(massive zinc for reserve)의 공급에 의해 부분적으로 보상이 가능하다. Ni-Zn와 Ag-Zn 2차 전지에서 이 문제는 설계시 고려되어 추가된 아연 비축분에 의해 부분적으로 보상된다. 즉, 셀은 음극이 한정되어 있으므로 양극 재료의 양이 이론적으로 소요되는 양보다 과량으로 설계하여 음극보다 양극 활물질을 많이 넣거나 전극을 크게 하여 설계한다는 것이다.

아연 전극이 재충전이 가능한 2차 전지용으로 제조되었을 때 또 다른 문제가 발생한다. 이는 비교반 전해질이나 겔(gel) 전해질을 가진 전지에서 전해질 내부에 침전된 금속의 수지상 결정(dendrite)이 성장 하는 것이며, 수지상 결정(dendrite)의 형성은 큰 표면적을 가진 집전체(gride, wire fabric 등)의 사용으로도 완전히 억제될 수 없다. 하지만, 일반적으로 전극을 감싸는 세퍼레이터를 여러 겹으로 다중층으로 배열하여 단락의 위험을 감소시킬 수는 있다.

2.2 아연 전극의 용해와 용해도

2.2.1 아연 전극의 양극 용해와 부동태

아연의 양극 용해의 특성은 아연을 양극으로 사용하는 2차 전지의 출력 및 용량(capacity)을 결정하므로 많은 연구대상이 되어왔다. KOH

용액내에서 아연의 양극 용해에 의해 형성되는 아연산염(이하 zincate) 종의 형태와 농도를 밝히기 위한 아연 전극의 평형 전위 연구에 대한 연구가 보고되고 있다^{12~14)}.

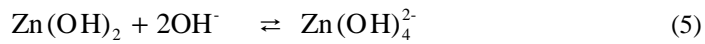
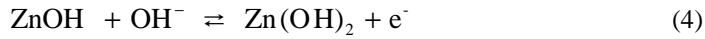
Dirkse는 25℃에서 산화니켈을 음극으로 사용하고 아연을 양극으로 사용하여 방전 동안 아연 전극의 전위를 측정하여 ‘ $E_{Zn} = -0.118aH_2O \text{ vs. } \log aOH^-$ ’의 선도를 작성하고 그로부터 0.120의 기울기를 얻었다¹²⁾.

이 기울기 값은 아연의 용해 반응 동안 OH^- 이온 4개가 참여할 때 Nernst 식으로부터 구한 값과 일치하므로 이 실험으로부터 25℃에서 아연이 4개의 OH^- 와 결합하여 zincate를 형성한다고 가정하고, 아연의 용해 반응을 다음과 같은 식에 의해 설명하였으며 KOH 용액 속에 존재하는 Zn-bearing 종이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 라고 설명하였다¹²⁾.



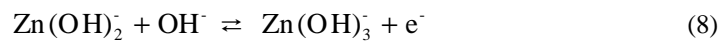
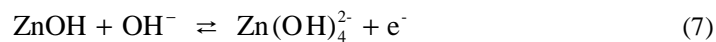
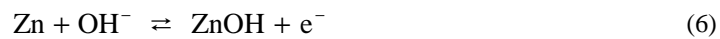
Dirkse는 핵 자기 공명(NMR; Nuclear Magnetic Resonance)을 사용하여 $Zn(OH)_4^{2-}$ 이 불포화 용액 지역에서뿐만 아니라 포화 용액이상에서도 존재함을 밝혔다. 또한 라만 효과(Raman effect), 적외선 분광학(Infrared Spectroscopy) 연구를 통해 KOH 용액 속에 용해된 Zn-bearing 종이 $Zn(OH)_4^{2-}$ 임이 보고되었다^{13,14)}.

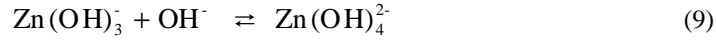
알카리 2차 전지의 성능 향상을 위해서는 아연의 용해와 전착반응에 대한 역학적 반응(kinetic) 경로가 중요하므로 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. Dirkse와 Hampson은 다결정 아연 전극을 사용하여 방전 동안 교환전류밀도를 측정하여 OH^- 와 zincate 이온의 반응 차수를 결정하고 반응 동안 1가의 중간 생성물 흡착단계를 도입하여 다음과 같은 메커니즘을 제시하였다¹²⁾.



매우 짧은 시간 동안에는 식 (2)의 반응이 율속단계가 되고 장시간 측정 또는 높은 과전압 동안에는 결함(kink)의 위치형성과 관련된 식 (3)의 반응이 율속 단계라고 하였다. Dirkse는 KOH 농도가 높은 전해액 내에서는 물분자가 이온에 부착되어 있기 때문에 미결합 물분자 (free water)는 거의 존재하지 않으므로 OH^- 이온의 활동도 계수에 영향을 미친다고 하고 용액내에 KF 를 첨가하여 이온세기를 일정하게 조절 하여 실험을 하였다 ¹²⁾.

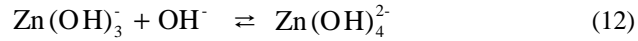
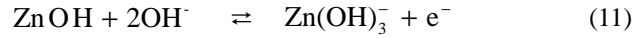
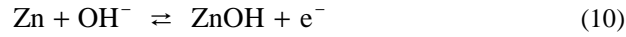
Bockris는 양극 용해에 대한 메커니즘은 다음의 4 단계로 구성되어야 한다고 하고 정전위 장치(potentiostatic transient)와 정전류 장치(galvano-static transient)를 사용하여 교환전류밀도를 측정하고 반응 차수를 결정 하여 아연 용해에 대한 메커니즘을 제시하였다.





또한 양극(anode)과 음극(cathode) 양방향에서의 측정한 교환전류밀도 데이터로부터 양극(anode)과 음극(cathode) 반응의 메커니즘이 같으며 율속 단계도 양방향 모두 식 (8)의 반응이라고 하였다. Bockris는 Tafel 선을 외삽하여 얻은 교환전류밀도는 낮은 과전압의 선형 I- η plot의 기울기와 일치하므로 낮은 과전압에서 속도 조절 단계로 여겨 왔던 결합(kink) 형성단계를 배제하였다.

Chang, Prentice는 가정상상태 전류전위(pseudo-steady-state current potential)측정에 의해 반응차수를 결정하고 전위구동 곡선 (potentio-dynamic curve)을 해석하기 위해서 다음과 같은 메커니즘을 사용했으며, 흡착된 Zn(OH)의 분율은 Langmuir의 가정에 따라 처리하였다.



식 (11)의 반응이 속도조절단계가 되며 이 반응은 Bockris가 제안한 모델의 초기 두 단계를 포함하여 단순화한 것으로 볼 수 있다. 위에 제시된 반응역학 모델(kinetic model)은 단시간 측정으로부터 세운 이론이기 때문에 아연 전극의 정상 상태 거동을 예측하기에는 충분하지 않다.

알칼리 2차 전지에서 아연 전극의 최대 효율을 얻기 위하여 아연의

양극 용해(anodic dissolution)과정 동안 아연 전극 표면이 활성 상태로 유지되어야 한다. 그러나 전극의 전류밀도가 임계 전류밀도 보다 높다면 전극은 부동태화되어 셀 전압과 방전 전류가 감소하게 된다. 양극 전류가 흐름에 따라 전극 반응과 함께 전극 표면에 느슨한 구조의 부분적인 산화물 층이 형성되고, 이 산화물층에 의해 표면에서 국부 전류 밀도가 증가되어 부동태층이 형성된다. 산화물층의 형성은 아연 표면에서 임계조건에 도달하게 되면 빠르게 진행되므로 2차 전지의 성능을 위해 알아야 할 가장 중요한 것은 초기 피막(film)의 형성되는 동안 반응 경로와 초기 피막이 형성되기 위한 임계 전위와 임계 과포화 농도이다.

아연 전극 표면에 산화물 층이 형성되는 메커니즘은 크게 용해식출 모델과 핵생성 모델로 분류될 수 있다. Dirkse와 Hampson은 용해된 zincate의 농도가 전극 표면과 인접하고 있는 전해질 층에서 불용성 염이 석출되는 임계농도에 도달했을 때 산화물의 핵생성이 이루어지고 전극 표면을 일부 또는 전체를 덮음으로써 부동태가 발생된다고 하였다. 이러한 모델을 용해식출 모델이라고 하며 율속단계는 확산 및 대류에 의한 물질 전달 단계라고 하였다.

핵 생성 성장 모델에 의한 부동태 형성은 산화물의 핵생성 및 성장과 이차원적인 산화물 집단(cluster)의 중첩에 의해 생긴 단일층 상 때문에 일어난다고 하였다. 이러한 모델에서 산화물의 핵생성 및 성장은 어떤 임계전위에서 일어난다고 하였다. Powers는 부동태 과정이 아연 전극 근처의 전해질의 대류과정에 의존한다고 보고 두 개의 다른 형태의 고체 피막 형성 조건을 정의하였다. 흰색의 엉성하게 형성된 산화물 피막인 type I 은 전해질의 대류가 없는 경우 전극 표면 근처의 전해질에서 형성되어 전극 표면에 석출되고 교반에 의해 과포화 상태를 제거한 경우 좀 더 치밀한 형태의 산화물 피막인 type II가 형성 되는데 이

type II 산화물 피막이 전극의 부동태에 관계된다고 하였으며, 율속단계는 아연 표면에서 ZnO 피막 성장이라고 하였다. 아연 전극의 부동태는 아연의 효율을 저하시키므로 다음과 같은 방법으로 억제하는 것이 바람직하다.

- i) 분말상태의 전극을 사용하여 표면적을 증가시켜 전류밀도를 감소시킨다.
- ii) SiO_3^{2-} 와 Li^{2+} 을 첨가하여 수산화아연(Zn hydroxide)의 석출을 억제하여 과포화용액을 안정화시킨다.
- iii) 온도를 증가시켜 임계전류밀도를 감소시킨다.

2.2.2 과포화 아연종 용액^{13,15,16,17)}

(1) 전해질 내에서의 아연종

미주액 셀(dry cell)에 수산화칼륨 수용액의 전해질을 처음 주입하거나 셀의 방전시 전해질 농도, 온도, 그리고 전해질의 유용성 (availability)에 의해 결정되는 일정량까지 어느 정도의 ZnO(또는 ZnOH)가 전해질로 용해된다. 가장 중요한 인자는, 여분이 전극과 세퍼레이터의 작은 구멍(pore)속에 흡수되기 때문에 소위 “free” 전해질이라 불리는, 셀의 가장자리와 상부에 위치하는 유효한 전해질의 양이며, 용해된 ZnO의 총량은 극소량이다.

현재 양극 활물질의 손실을 줄이기 위한 목적으로 ZnO를 KOH 전해액에 포화시켜 사용하는 것이 일반화되어 있다. 그러나 드라이 상태의 아연 전극의 ZnO의 손실을 방지하기 위해서 zincate로 포화된 전해질을 셀에 주입하는 것은 ZnO가 전해질내에서 용해되는 것을 지연하려는 목적으로서는 효과적이지 못한 개념이다. 우선, 단 한번의 사이클 후 전해질은 즉시 zincate로 가득찬다는 것이 몇몇 실험과 분석을 통해 규명되었다. 반면, 아연 전극으로부터 용해된 ZnO의 양은 극소량이다.

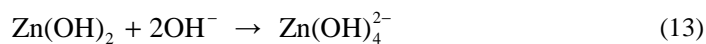
오히려 전해질 주입 시 보다 많은 ZnO가 전극으로부터의 발산에 의해 기계적으로 제거되어 전지 셀의 밑바닥에 침전되어 버리므로 이로 인해 셀 성능이 받는 영향은 미소하다. 수용액 속의 zincate는 충전 말기에 아연 전극 상에 전착되므로 재충전 시 즉시 사라진다.

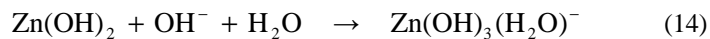
중요한 사실은 기계적 또는 용해에 의한 ZnO의 손실로 셀 성능이 저하되지 않도록 ZnO 전극은 항상 과량의 활물질로 설계해야 한다는 것이다. 셀의 성능 저하는 셀 수명 초기의 ZnO 소량 손실보다는 전극의 형상 변화나 수지상 결정 등의 이유로 야기된다는 점이다.

(2) 과포화 아연산염(zincate) 용액의 형성

전극의 양극 용해(anodic dissolution) 동안 아연 전극의 표면에서 Zn(OH)_2 가 생성되며, KOH 용액속에서 이 Zn(OH)_2 의 평형용해도는 ZnO의 평형용해도보다 높기 때문에 양극(anode) 반응이 계속 진행된다면 전해질 내의 zincate 농도는 ZnO의 용해도 이상으로 증가한다. 이렇게 ZnO의 평형용해도 이상의 zincate를 함유한 용액을 과포화 zincate 용액이라고 하며 시간이 경과됨에 따라 초과된 zincate 양은 ZnO로 석출되어 결국 평형 ZnO 용해도에 이른다. 과포화 zincate 용액에 대한 초기 연구에서는 평형용해도 이상으로 초과된 zincate가 용액 내에서 콜로이드 형태로 존재한다고 보았으나 Dirkse는 광 산란(light scattering)을 통해 과포화 용액 내의 zincate가 콜로이드 형태로 존재하지 않음을 조사하였다¹⁸⁾.

Sharma와 Reed는 아연의 배위수를 4 OH^- 와 H_2O 가 아연 원자의 리간드(ligand)로 작용한다고 가정하였으며, Dirkse는 이로부터 양극 용해 동안 1차적으로 생성된 Zn(OH)_2 로부터 다음과 같이 3가지 Zinc-bearing 종이 형성될 수 있다고 하였다¹⁹⁾.





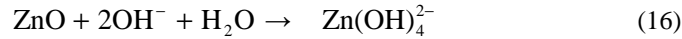
전극 표면에서 식 (13), 식 (14), 식 (15)의 반응이 일어날 가능성은 아연원자가 OH^- 와 H_2O 를 리간드로 이용할 수 있는 정도에 의존한다. Table 2.1 은 K^+ 이온의 수화 수(hydration number)를 4, 이온의 수화수를 3이라고 가정할 때 용액내의 미결합 물분자(unbound water)의 양을 나타낸다.

또한 33 wt.% KOH 농도 이상에서는 미결합 물분자의 양이 K^+ 와 OH^- 이온이 수화되기에 충분하지 못하므로 초기 Zn(OH)_2 의 용해 반응은 식 (13)의 반응에 의해서 일어난다고 한다. 그러나 수화된 이온이 Zn(OH)_2 와 결합되면서 물분자가 방출되고 이 물분자에 의해서 식 (14)의 반응과 식 (15)의 반응이 일어나게 된다. 33 wt.% 이하의 KOH 농도에서는 미결합 물분자(unbound water)가 충분히 존재하므로 식 (13), (14), (15)의 반응은 동시에 일어나지만, 식 (14), (15)의 반응은 식 (13)의 반응보다 느리게 진행된다고 보고하였다¹⁹⁾.

Table 2.1 Amount of solute ions and unbound water molecules.

Wt.% KOH	Moles of K^+	Moles of OH^-	Moles of unbound water
22	4.7	4.7	23
28	6.5	6.5	12
33	8.0	8.0	0
40	10.1	10.1	0

과포화 zincate 용액은 약 300℃에서 KOH 용액에 미세 분말의 ZnO를 용해시키는 화학적인 방법에 의해 제조할 수 있다. Chouvy는 화학적인 방법에 의한 zincate 형성 반응을 다음 식으로 표현하였다.



ZnO에 의해 포화된 용액에서 Zn(OH)_4^{2-} 의 양은 $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] / [\text{OH}^-]$ 의 비에 의해 제한된다. 식 (14) 반응의 평형 상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}{a_{\text{Zn(OH)}_2} \cdot (a_{\text{OH}^-})^2}$$

이 때, Zn(OH)_2 를 순수한 고체라고 가정하면

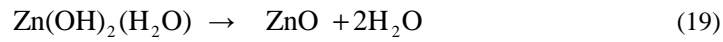
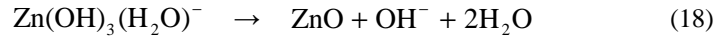
$$K = \frac{a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}}}{(a_{\text{OH}^-})^2} \quad (17)$$

Dirkse는 활동도 대신 몰량(molarity)을 대입하고 Zn(OH)_4^{2-} 가 용해된 zincate 종이라고 가정할 때 20 ~ 40 wt.% KOH에서 (16) 식의 값을 실험적으로 0.026 ± 0.002 로 결정하였다. Dirks는 KOH 용액에 용해된 zincate의 대부분은 Zn(OH)_4^{2-} 이며 zincate 중에서 Zn(OH)_4^{2-} 만이 전극의 기전력(emf ; electromotive force)과 관계있다고 보고하였다.

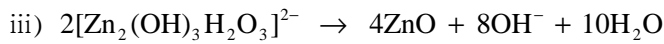
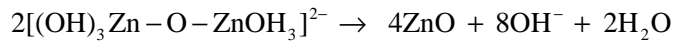
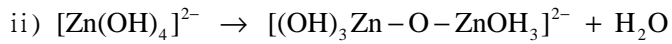
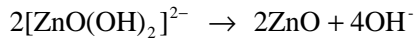
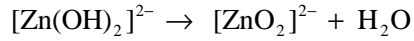
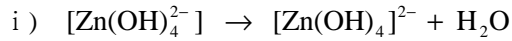
(3) 과포화 아연산염 용액으로부터의 ZnO 석출

Dirkse에 의하면 40 wt.% KOH 용액에서 아연산염(이하 zincate)의 농도는 ZnO의 평형 농도까지는 식 (13) 반응에 의해 증가되고 OH^- 가 방

출된 H_2O 에 의해 식 (14), (15) 반응이 일어난다고 하였다. 그러나 방출된 물 분자량 이상으로 아연의 용해가 일어나게 되면 전극의 표면은 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 에 의해 덮히게 되어 결과적으로 부동태 상태가 되고, 이때 $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})^-$ 나 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 는 ZnO 에 대해 불안정하기 때문에 다음과 같은 반응에 의해 ZnO 가 석출된다고 하였다.



그러나 화학적인 방법에 의해 아연종이 형성된 경우 식 (18)이나 식 (19)의 반응은 일어날 수 없고, 탈수화를 통해 먼저 다음 식에 나타난 것처럼 3 가지 형태의 다핵(Polynucleare)의 zincate를 형성하고, 이 다핵 zincate로부터 ZnO 가 석출된다고 하였다.



Chouvy는 ZnO가 함유되지 않은 과포화 zincate 용액으로부터 동종 반응(homogeneous reaction)에 의해 ZnO가 석출되며, 이렇게 석출된 ZnO가 핵 생성 자리로 작용하여 급속히 ZnO가 석출되는 이종 반응(heterogeneous reaction)이 일어난다고 하였다. 따라서 zincate 용액으로부터 석출된 ZnO를 용액으로부터 제거하게 되면 다시 동종 반응이 일어나기 위한 잠복 시간(incubation time)이 길어지므로 ZnO 석출을 지연시킬 수 있으며, 반대로 ZnO를 첨가하면 ZnO는 이종 반응에 의해 석출이 빨라지게 된다.

2.3 Zn 전극에 미치는 첨가제의 영향

2.3.1 Ca(OH)₂의 영향

Gagnon은 칼슘 zincate가 첨가제로서 존재하는 10 wt.%, 20 wt.% KOH 전해액을 가지고 시험한 결과, 아연 전극을 사용하는 셀이 형상 변화(shape change)가 적고, 용량 보유력이 양호하며 사이클 수명도 보다 길다고 하였다²⁰⁾. 칼슘 zincate의 주요 작용은 알칼리 전해액에서 Zn/ ZnO의 용해도를 감소시키는 것이다.

Ca(OH)₂ 첨가에 의한 아연 전극의 용해도 감소현상은 GM(General Motors, U.S.A), LBL(Lawrence Baerkeley Laboratory, U.S.A)에서 체계적으로 연구되어 보고되었다. Ca(OH)₂의 가격이 싸고 무독성이며 알칼리 용액에서 불용성이기 때문에 아연 전극에 분말상태로 첨가되어 전지의 사이클이 진행되는 동안 균일한 분포를 유지한다. 전극에 첨가된 Ca(OH)₂는 충분히 빠른 속도로 아연 전극으로부터 용해되는 zincate의 일부와 반응하여 불용성의 칼슘 zincate를 형성하거나 Ca(OH)₂의 분말 표면에 zincate가 반응 위치로부터 가까운 위치에 있기 때문에 아연의 환원 반응 동안 다량의 zincate를 공급할 수 있으면서도 수지상 결정(dendrite)을 형성하는 환경을 조성하지는 않는다.

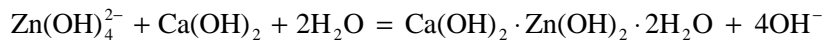


Table 2.2는 계산에 의한 칼슘 zincate의 조성과 분석에 의한 조성치를 비교한 것으로 Ca(OH)₂·2Zn(OH)₂·2H₂O가 실제로 형성됨을 나타낸다.

Table 2.2 Chemical composition of precipitates.

Element	Ca	Zn	O	H
Analytical value [wt. %]	14.4	36.6	45.4	3.6
Calculated for $\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [wt. %]	14.9	36.5	44.7	3.8

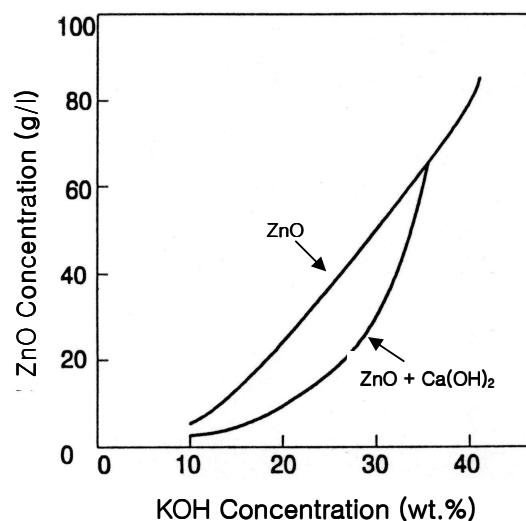


Fig. 2.1 ZnO concentration in KOH solution at 25°C.

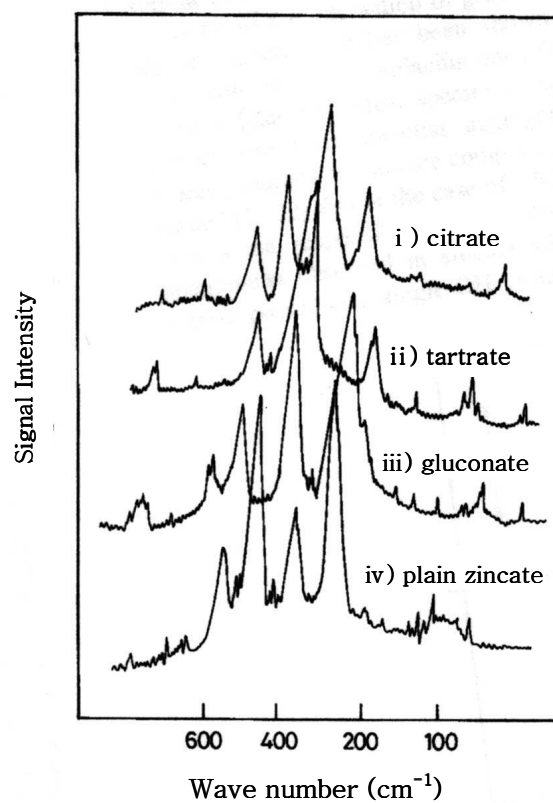
Fig. 2.1은 25℃에서 KOH 수용액에 Ca(OH)_2 가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우의 평형 ZnO의 용해도를 나타낸 것이다. 칼슘 zincate의 형성 속도는 ZnO의 평형 농도차에 비례하지만 KOH 용액의 농도가 증가하면 칼슘 zincate의 분해반응이 일어나므로 두 인자의 경쟁에 의해 칼슘 zincate의 양이 결정된다. 따라서 20~25 wt.% 농도의 KOH 용액에서 칼슘 zincate가 가장 많이 형성된다. 아연 전극에 Ca(OH)_2 가 첨가된 전지의 충방전시 아연 전극 반응의 역학(kinetics)은 이러한 칼슘 zincate의 형성 및 분해속도에 의존한다. Gagnon은 Ca(OH)_2 가 첨가된 아연 전극을 20 wt.%의 KOH 용액에서 사용하는 경우가 높은 농도의 KOH 용액에서 사용하는 경우보다 전극의 형태 변화가 적고 전지의 수명이 향상된다고 하였다. 그러나 10 wt.%의 KOH 용액에서 사용하는 경우 저온에서는 얼음 또는 수산화물(hydrate) 형성으로 인해 전지의 용량이 감소하므로 어는점을 낮추기 위해 보조 전해질(supporting electrolyte)을 첨가해야 한다고 보고하고 있다.

2.3.2 구연산 나트륨, 주석산 나트륨 칼륨, 포도당 칼슘의 영향

구연산 나트륨(Sodium citrate; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 이하 citrate)과 주석산 나트륨 칼륨(Potassium sodium tartrate ; $\text{COOK} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 이하 tartrate) 및 포도당 칼슘(Calcium gluconate ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, 이하 gluconate)과 같은 특정 첨가제를 아연 전극에 첨가하면, Zn/NiOOH의 용량 유지력과 싸이클 수명이 개선된다는 사실은 이미 일부 연구결과가 보고되어 있다^{21,22)}.

Renuka, Ramamurthy, Muralidharan는 스펙트럼 연구로 citrate가 중합 zincate 구조를 안정화시키면서 zincate와 함께 분자 사이의 결합 속으로 들어가는 것으로 나타난 것에 반하여, gluconate 그리고 tartrate는 zincate와 함께 zincate 화합물을 형성함을 확인했다²³⁾. Fig. 2.2는 citrate, tartrate, gluconate의 존재 하에서 zincate 화합물의 라만 스펙트럼이다. zincate

-citrate 화합물의 스펙트럼은 zincate의 것과 유사하지만 수치는 보다 짧은 주파수 영역으로 변경된다. 이는 중합 zincate 구조에도 보고되어 있다^{24,25}). 그러므로, citrate가 중합 zincate 구조를 안정화시키고 있다는 것을 확인할 수 있다²⁴).



삭제됨: <sp>

Fig. 2.2 Raman spectra of zincate in the presence of additives.

tartrate 화합물의 라만 스펙트럼은 3군데($500, 380, 185\text{cm}^{-1}$)의 흡수 만을 보여주며, 유사하게 gluconate 화합물도 $580, 400, 233\text{cm}^{-1}$ 의 3군데의 흡수를 나타낸다. 이들의 관찰로 tartrate와 gluconate는 zincate-citrate의 상호 작용과는 달리 zincate 화합물을 형성시킴을 알 수 있다. 동시에 두 화합물은 각기 다른 라만 흡수(Raman absorption)로 구별된다.

일반적으로 첨가제를 포함하고 있는 zincate의 전도성은 첨가제가 존재하지 않는 경우보다 떨어진다. Renuka는 zincate의 탁도(turbidity) 분석을 통해, 첨가제에 따른 산화 아연의 용해도 감소 효과는 gluconate > tartrate > citrate의 순이며, tartrate와 gluconate의 경우 양쪽 모두 농도에 따라 전도성 값이 저하된 다음 상승한다고 하였다²³. 또한 3.0M NaOH에서의 아연에 대한 순환전압전류법(cyclic voltamm -ogram) 연구에서, 양극과 음극 과정의 피크(peak) 전류는 citrate가 없는 NaOH 단독의 경우로 존재하는 것보다 높은 반면에 i_p 값은 tartrate와 gluconate보다 낮다고 보고하였다. citrate의 경우 피크 전류의 크기가 큰 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. citrate에서의 양극 피막(anodic film)은 NaOH 단독의 경우에서 형성된 피막보다 다공성(porous)이 크고 응집성(coherent)이 낮으므로, citrate는 복잡한 상태의 용액 내에서 $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 존재하도록 돕는 것이다. 또한 산화 아연 전극의 다중 순환전압 전류법(multiple cyclic votammetry)을 통해 citrate가 타 첨가제들보다 충전 유지력이 뛰어나며, 결과적으로 citrate는 아연을 사용하는 전지 셀에 있어서 전극 첨가제로서뿐만 아니라 전해질 첨가제로도 유용하다고 보고하고 있다.

2.3.3 전해질 첨가제 Pb_3O_4 의 영향^{26, 27)}

과거 아연/산화은 셀에 널리 사용되었던 HgO 의 경우 HgO 는 높은 수소 과전압을 나타내며 또한 HgO 의 첨가는 부식을 최소한으로 억제시키고 시효 거동(ageing)을 강화하며 형상 변화(shape change)를 최소화하는 유용한 효과를 가지는 것으로 보고된 바 있다²⁸⁾. 하지만 전지의 성능을 높여주는 첨가제로서의 HgO 는 1차 전지셀의 경우와 같이 단기간에 높은 가동전압을 필요로 할 때에는 보다 향상된 안정한 전압을 공급하는데 기여하나, 계속적으로 충방전을 되풀이 하는 장수 명 사이클(long-cycling)의 전지셀 즉, 일반적인 2차 전지에서는 아연 극판의 부식을 가속화시키고 때로는 형상 변화를 야기시킬 뿐 아니라 HgO 를 첨가하지 않은 경우에 비해 오히려 사이클 수명이 더 짧아지는 결과를 가져올 수 있다. 따라서 현재는 이러한 이유와 환경적인 이유로 말미암아 더 이상 2차 전지에서는 수은을 사용하지 않는다는 연구 결과도 있다²⁸⁾.

현재 가장 일반적으로 널리 쓰이는 첨가제는 카드뮴(Cd)과 납(Pb)을 사용하는데, 단독으로 혹은 1 wt.% : 2 wt.% 정도의 비율로 혼합하여 사용하기도 한다²⁹⁾.

본 연구에서는 이중 Pb 이온(실험에 사용된 부식 억제제는 Pb_3O_4)을 아연 전극의 부식 억제제로 사용하여 보았다.

Pb 산화물이 첨가된 알칼리 2차 전지용 아연 양극은 충전 시 양극에서 금속이 균일하게 분포되게 하는 효과가 있다³⁰⁾. 아연의 전착(electrodeposition)에 대한 Pb 의 효과는 아연과의 동시전착(codeposition) 때문에 발생하게 되는데, Pb 가 우선성장위치에 전착하여 아연의 지속적인 성장을 억제하여 새로운 결정성장이 발생하도록 이끌기 때문이며 이로써 미세한 결정립 크기(grain size)와 균일한 전착층을 얻을 수 있게 된다³¹⁾.

수지상 아연결정의 형성은 선형 확산 제어(linear diffusion control) 하에서의 피라미드형 성장(pyramidal type growth)에 의해 시작되며 전해질 첨가제는 특정 위치(specific site)에 흡착되어 수지상 결정 (dendrite)의 형성을 억제하게 된다. $10^8/\text{cm}^2$ 의 나선 전위 결함(screw dislocations defect)이 존재할 때 피라미드 성장과 수지상 결정(dendrite)이 형성되므로 피라미드 성장을 막기 위해서는 적어도 10^8 개의 분자 가 필요하며 이것은 약 10^{-6} 범위(coverage)에 해당한다^{32~33}.

F. Mansgeld와 Gilman은 전해질에 Pb 이온이 첨가되면 아연의 전착시 -200 mV 분극에서 얻은 전착층의 형태(morphology)는 매우 작은 결정으로 구성된 둥근 모양(rounded tip)의 조밀한 원주(compact cylinderr) 모양이었고, Pb 이온을 첨가하지 않았을 때 나타났던 수지상 결정 (dendrite)이 사라졌다고 보고하고 있다³¹. 이것은 이 Pb가 우선성장 위치에 전착하여 아연 결정의 계속적인 성장을 억제하여 새로운 결정 립(grain)의 생성이 촉진되었기 때문이라 판단된다.

Pb와 아연이 동시 전착되면 결정립 미세화 효과(grain refinement effect)와 동시에 Pb는 아연 전착층의 형태와 우선성장방향 (preferred orientation)에 영향을 미친다^{31,34}.

Pb의 격자상수(lattice parameter)는 3.49 \AA 로 격자상수가 2.66 \AA 인 아연이 Pb 기지(substrate)에 전착되면 격자상수 차이(lattice mismatch)가 큰 Pb 기지에서는 기본면(basal plane)에 수직방향으로 아연이 전착 된다³⁵.

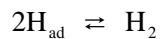
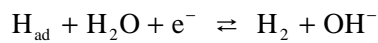
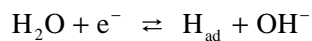
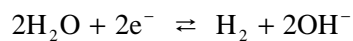
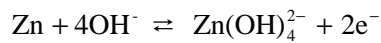
D. J. Mackimmon, J. M. Brannen의 보고에 의하면 아연 전착층에 Pb 함량이 증가하면 전착층은 수직인 방향 (perpendicular)으로 형성된다고 보

고 하였다^{36,37)}.

아연의 전착시에 첨가제가 아연보다 전위가 높으면 첨가제가 우선적으로 전착된다. 전착된 첨가제의 수소발생 과전압 (hydrogen evolution over potential)이 낮으면 이 첨가제는 수소발생을 증가시켜 아연 전극의 전류효율 감소를 초래하게 된다. 따라서 수소발생 과전압이 높은 Pb가 첨가제로 사용된다.

Pb를 포함하는 전해질에서는 전류밀도가 감소하게 되는데 수소발생 반응이나 아연의 전착반응이 발생하는 활성화된 표면위에 Pb²⁺가 흡착되거나 동시전착 되기 때문이다. Pb는 아연보다 수소발생 과전압 이 커서 아연 전착의 전류 효율을 높여 주지만 Pb가 아연의 전착을 방해하므로 아연의 전착에 해당하는 전류밀도는 낮아지게 된다.

25℃, 6N KOH 전해액 내에서 아연의 부식(corrosion), 분극(polarization) 거동은 혼합-전위 이론(mixed-potential theory)으로 설명할 수 있는데 다음의 반응에 따라 발생한다.

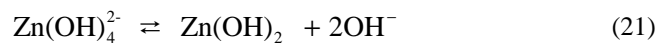


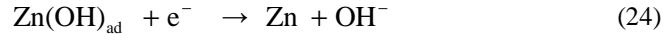
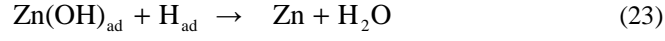
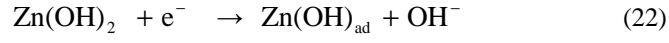
Zn-Pb 합금의 부식속도가 아연의 부식속도보다 낮은 것으로부터 아연 전극의 반응시 전극 혹은 전해질에 Pb를 첨가하면 수소의 발생 속도를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다³⁸⁾. 또한 Dirkse와 Timmer에 따르면 KOH의 농도가 증가하고 ZnO로 포화된 용액에서는 수소 발생량이 감소한다고 보고하였다³⁹⁾.

E. J. Frazer에 따르면 순아연(pure Zn) 전착층위에서의 수소발생이 Zn-Pb(0.04 wt.%) 전착층에서보다 5배에서 10배정도 더 컸다³⁷⁾. 쿨롬 효율(Coulombic efficiency)에 대해 Pb가 끼치는 장점은 Pb가 수소발생 과전압이 아연보다 더 크다는 사실로부터 예측할 수 있으며 수소발생 전류의 감소는 모든 Pb가 각각의 분율로 계산하였을 때보다 훨씬 더 컸다. 이와 같은 사실로부터 Pb가 전체 전착층의 거동을 변화시킨다는 생각을 할 수 있다.

Einerhand, Visscher, Barendrecht는 충전시 발생하는 수소형성은 매우 작으며 전기화학적으로 아연이 환원될 때 전기화학적으로 생성되는 수소보다 아연의 부식에 의해 주로 수소가 형성된다고 예측하였다⁴⁰⁾.

Z. Mao, S. Srinioasan, A. J. Appleby는 Prentice와 Chang 모델, Hampson 모델을 조합하여 다음과 같은 아연의 전착 메커니즘(deposition mechanism)을 제시하였다⁴¹⁾. 그리고 이 모델에 Wiart 모델을 접합시키면 자가촉매 메커니즘(autocatalytic mechanism)이 아연의 전착 반응에 커다란 영향을 끼치게 됨을 알 수 있었다.





아연 전착 전위(deposition potential)는 수소발생전압보다 훨씬 낮으므로 (negative) 식 (20)의 반응은 항상 일어나게 된다. 전극 표면이 계속적으로 전착되는 Pb로 덮이게 되면 식 (23)의 반응이 억제되는데 Pb의 수소발생 과전압이 Cu, Zn의 수소발생 과전압보다 크기 때문이다. 아연의 전착은 점차적으로 음의 방향에서 일어나는 식 (24)의 반응에 의존하게 된다.

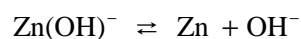
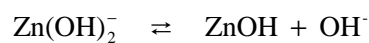
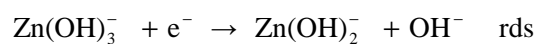
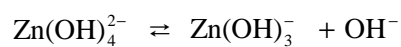
Shivkumar, G. Paruthimal Kalaignan, T. Vasudevan에 따르면, Pb₃O₄를 첨가할 경우 시효뿐만 아니라 부식 거동도 상당히 양호하지만, 이 첨가제는 사이클 동안 대극(counter electrode) 상에 납을 전착시켜 전지의 안정성을 저해(플러스 전극의 성능을 저하)하게 되는 단점을 가지고 있다고 하였다²⁷⁾. Pb₃O₄의 경우, 0.5와 1 wt.%의 낮은 조성이 아연 부식을 줄이는 데에 가장 효과적이며, 1.5 wt.%의 조성이 가벼운 내식성을 가지는데 반하여, 2.0 wt. % 첨가제 조성은 거의 66 %나 부식 촉진을 야기한다고 보고하였다. 또한 첨가제가 과량으로 첨가되면 오히려 Pb에 의한 수지상 결정(dendrite)의 형성도 발생할 수 있다고 보고되고 있다^{30, 35)}.

이와 같은 사실에서 낮은 조성의 Pb 첨가제는 불순물로 작용하고 음극 반응의 과전압을 증가시키는 상태가 될 수 있지만, 높은 조성에서는 첨가제가 전극 상에 일종의 세퍼레이터 형상으로 존재하여 국부 전지의 음극 역할을 함으로써 아연의 부식을 보다 촉진시키는 것으로 판단할 수 있다.

2.4 아연의 용해 / 전착 메커니즘

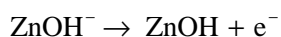
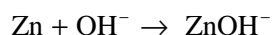
2.4.1 KOH용액 중 아연의 양극 용해 메커니즘

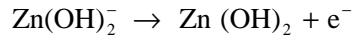
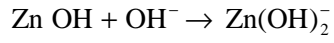
지금까지 아연의 전착과 용해의 메커니즘에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으며 Bockris, Nagy, A. Damjanovic은 0.1 M ~ 3.0 M KOH, 0.0001 M ~ 0.5 M zincate의 농도 범위에서 정전류법(galvanostatic transient technique), 정전위법 (potentiostatic transient technique)을 사용해서 다음과 같은 4단계 메커니즘을 제시하였다⁴²⁾.



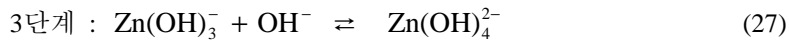
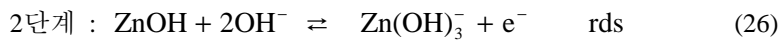
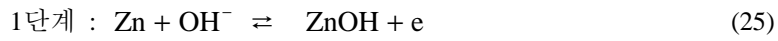
Dirkse는 전해질의 전체 이온 농도(total ionic strength)를 조절하여 미결합수(unbounded water)의 농도를 일정하게 유지한 후 반응에 대한 교환전류밀도를 측정하여 OH⁻와 zincate 이온들의 반응차수를 결정 하여 Bockris와는 다른 값을 얻었는데 이는 이온 농도가 변화함에 따라 OH⁻와 Zn(II)의 반응 역학(kinetic)의 변화에 기인한다고 판단된다⁴³⁾.

Dirkse가 제시한 아연 전극 반응 메커니즘은 다음과 같다.

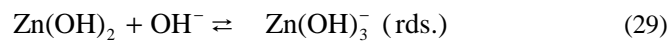




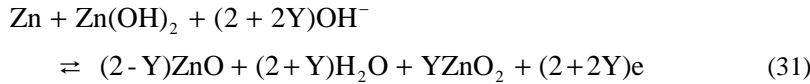
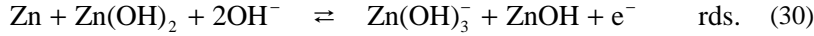
Chang과 Prentice는 알카리 전해액에서 아연의 용해 실험에서 아연의 양극용해에 대하여 식 (25), (26), (27)과 같은 3단계의 메커니즘을 제시 하였다⁴⁴⁾.



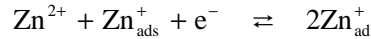
그 후 Chang, Prentice, Xunig Shan이 이 모델을 기초로 하여 아연 전극의 부동태 모델을 제안하여 전위가 더욱 양극(anodic or positive) 방향으로 이동되면 식 (28)의 경로에 의해 용해도가 작은 수산화 아연 피막 (Zn hydroxide film ; $[\text{Zn(OH)}_2]$)이 형성된다고 보고하였다⁴⁵⁾. 이 경우 식 (25), (26), (27)에서 양극 용해가 활발하게 일어났을 경우와 비교해서 전류가 크게 감소하게 된다.



그리고 식 (30), (31)과 같은 방법으로 산화물(oxides)과 과산화물(perioxide)이 형성되어 부동태가 진행된다고 주장하였다⁴⁵⁾.



Epelboin, Ksouri, Wiart는 아연의 전기적 결정화(Electro-crystallization)가 일어날 때 자가 촉매 단계(autocatalytic step)를 포함하는 다음의 단계를 제안하였다⁴⁶⁾.

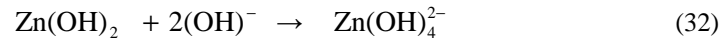


또한 전극계면에는 수소(hydrogen)와 음이온(anion) 그리고 Zn^{2+} 양이온(Zn^{2+} cation)등 세 가지 이상의 종이 흡착되어(adsorption)되어 있음을 주장하였다. 아연의 전기적 결정화가 일어나는 메커니즘에서 자가 촉매 단계로 1가의 중간생성물(monovalent intermediate)이 형성되는 과정이 중요한 역할을 하며 또한 전기적 결정화 효율에 수소흡착이 미치는 영향을 설명하였다⁴⁶⁾.

2.4.2 아연의 양극 용해와 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 및 ZnO 의 형성과 재용해

아연 전극에서 변환 전이 반응(charge transfer reaction)에 의해 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 형성되면 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$ 와 같은 여러 종들 중 하나가 형성될 수 있다^{47~49)}. 전극표면에서 리간드(ligand)로서 OH^- 와 H_2O 중 어떤 것을 사용할 수 있는냐에 따라 생성되는 종은 달라진다. 33 wt.% KOH보다 더욱 고농도의 용액에서는 K^+ 와 OH^- 이온을 수화시킬(hydrate) 물(water)이 고갈되어서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 식 (32)

의 반응에 한정되게 된다⁵⁰⁾.



그러나 OH^- 이온이 Zn(OH)_2 와 결합하면 OH^- 이온들은 수화(hydration)되어있던 물분자를 방출하게 되어 다음의 두 반응이 발생하게 된다.

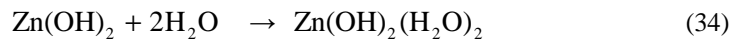
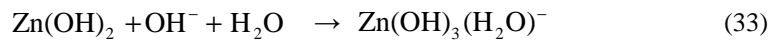


Fig. 2.3은 식 32), 33), 34)의 반응을 도식적으로 나타낸 것이다.

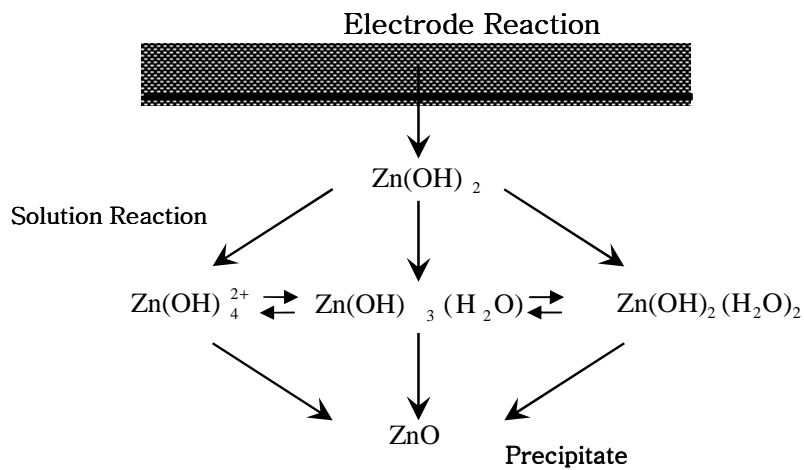
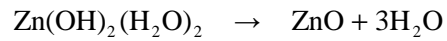
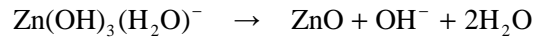
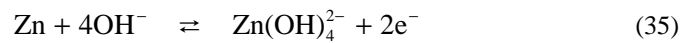


Fig. 2.3 Summary of reaction to form zincate.

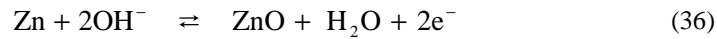
$\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})^-$ 혹은 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 는 ZnO 에 대해서 불안정하므로 다음과 같은 반응이 계속적으로 진행된다.



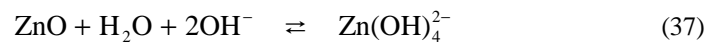
아연은 전기화학적인 관점에서 불 때 용해시 중간종(intermediate species)을 거쳐 최종적으로 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 가 된다. 초기 용해과정은 식 (35)에 의해 진행된다.



아연은 전기화학적으로 용해 시 중간 종(intermediate species)을 거쳐 최종적으로 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 가 된다. 초기 용해과정은 식 (36)에 의해 진행된다.



전극위에 ZnO 가 형성되면 수산화물(hydroxide)과 반응하여 zincate 이온을 형성하는데 다음과 같은 반응으로 진행된다.



전극 근처의 전해질이 zincate로 포화되면 다공질의 type-I 피막인 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 전극 표면에 석출하게 된다. type-II 피막의 용해는 식 (37)

에 의해 진행되는데 용해반응은 다공성 피막(porous film)내의 pH가 ZnO가 더이상 용해되지 않을 정도에 이를 때까지 진행하며 ZnO가 녹지 않을 단계에 이르면 전극상에는 type-II의 치밀한 ZnO 피막이 형성된다.

용해 전류(dissolution current)가 감소하면 zincate 농도의 감소와 함께 pH의 증가가 진행되며 이와함께 type-I의 Zn(OH)_2 피막과 type-II의 ZnO 피막의 재용해가 발생한다⁵³⁾.

Fig. 2.4는 상기의 반응을 도식적으로 나타낸 것이다.

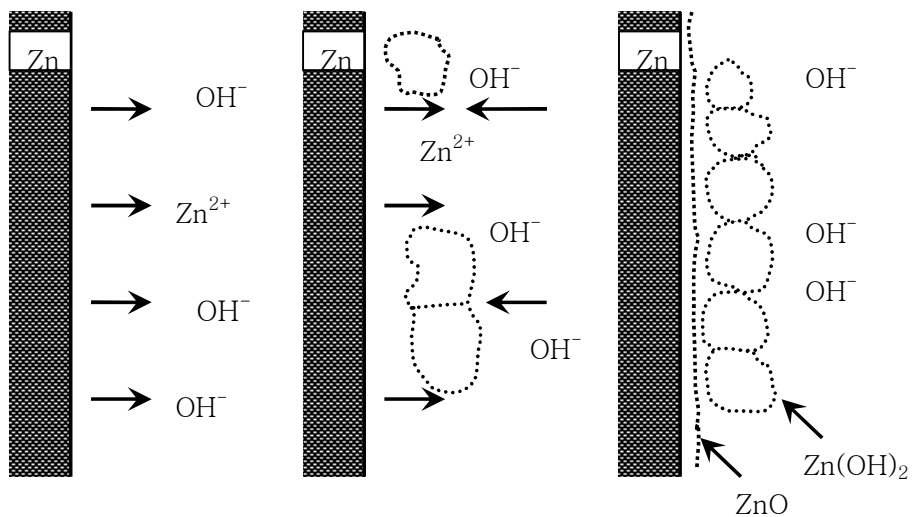


Fig. 2.4 Schematic diagrams of dissolution and oxide film formation in anodic oxidation of Zn illustrating the participation of transport of Zn^{2+} and OH^- ions.

2.4.3 아연 전착 시 수지상 결정과 성장 층(growth layer)의 형성

수지상 결정은 단결정(mono-crystal)으로 이루어져 있으며 성장에 따라 1차 가지, 2차 가지(primary, secondary branch)의 형태를 갖게 된다. 수지상 결정의 성장 방향은 조밀격자 방향 (closed-packed lattice direction)이며 용융금속 응고시 생성된 수지상 결정 이 급속히 자라나는 것처럼 전착(electrodeposition)시에는 고전류밀도 에서 유사한 수지상 결정이 형성된다. 전착된 수지상결정(dendrite)의 형상은 주로 격자에서의 우선성장 방위에 의해 결정된다. 성장 층은 결정면(crystal face) 위의 활성 중심(active centre)에서 시작하여 측면방향으로 성장하며 나선 전위(screw dislocation)나 나선형 성장(spirals growth)에 의해 형성 된다.

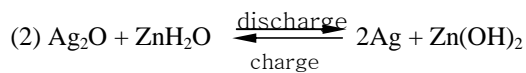
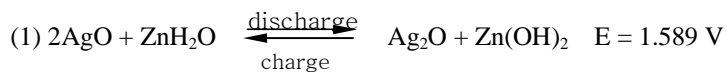
그리고 강알칼리용액(alkaline solution)에서 아연의 전착(electrodeposition)이 일어 날 때 전착은 전극 반응에 의해 율속되는 과전압이 낮고 전류 밀도가 낮으며 물질 이동이 빠를 경우 균일하고 밀도 높은 아연 전착층을 얻게된다⁵⁴⁾.

과전압이 높고 전류밀도가 높고 물질 이동이 낮을 경우에는 수지상 결정이 형성된다⁵⁵⁾. 위와 같은 두 극단적인 경우의 사이에서 이끼형 전착(mossy deposit)이 형성된다. 이끼형 전착이 형성되는 것은 아연의 물질 이동 제어하에서 전착됨과 동시에 수소가 발생하기 때문이다⁵⁶⁾. 전지 전해액에서 아연은 주로 Zn(OH)_4^{2-} 로 존재하며 Zn(OH)_4^{2-} 가 전극으로 이동하는 속도는 실제 전지 전해액에서의 전자이동 속도에 비해 느리다. 문헌에 의하면 아연 전착은 -100 mV 분극에서 육각 피라미드 형태의 에피택셜 성장이 관찰된다고 보고되어 있다 ^{55,56,57)}.

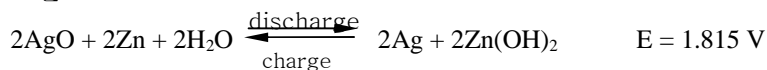
3. 아연/산화은 2 차 전지에서 아연 전극의 성능에 미치는 첨가제 의 영향

3.1 서 론

은/산화은 2 차 전지는 비교적 고가이며 수명이 짧음에도 불구하고 단위 중량과 체적당 높은 에너지 밀도를 가지므로 군사적인 용도와 항공산업과 같은 특수한 분야에 많이 적용되고 있으며 다음과 같은 충·방전 반응을 거치는 것으로 알려져 있다.^{1,2,3)}.



또는



상기의 식에서 (1)식의 반응은 1 개의 산화은이고 (2)식의 반응은 2 개의 산화은에 의한 충방전 반응식이다.

그리고 은/산화은 2 차 전지에서 음극 재료로 사용되고 있는 아연은 비교적 저렴하고, 양호한 전기화학적 용량(820 Ah/Kg)을 가지며, 또한 대부분의 전지 시스템에서 높은 개로전압을 나타낼 뿐만 아니라 더욱이 무해하므로 환경 친화적인 금속 재료로서 더욱 각광을 받고 있다. 그러나 아연 전극은 과충전시 전지 성능이 악화되는 문제점이 있으며 더욱이 고농도 알칼리 용액에서 아연 전극은 전지 셀 내부의 반응에서 아연이 Zn(OH)_2 로 바뀌며 이 Zn(OH)_2 는 KOH 전해액 내에서 용해도가 매우 크고 전기화학적인 반응속도가 빨라짐에 따라 아연 활물질의 재배치에 따른 형상변화가 발생하며 또한 아연 전극은 이 과정에서 수지상 결정이

생성되어 단락을 야기하므로 2차전지로 사용하기에는 사이클 수명이 대단히 짧은 단점을 가진 것으로 알려져 있다^{4,10)}.

이러한 아연의 단점을 극복하고자 하는 연구가 꾸준히 지속되어 왔으며, 그 대안으로서 아연 활물질 내에 Hg, Cd, As 등을 첨가한 아연 전극을 제조하거나 또는 아연 전극을 싸고 있는 세퍼레이터의 재질개선 및 알칼리 전해질에 미량의 첨가제를 넣어서 2 차 전지로서의 수명 증가를 도모해 왔다^{28,29)}. 그러나 상기한 바와 같이 아연전극의 성능향상을 위하여 노력하고 있음에도 불구하고 아직도 해결해야 할 개선점이 많으며 이들에 대한 연구도 지속되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 현재 상용되고 있는 알칼리 2차전지의 일종인 특수 목적용 아연/산화은 전지의 양극으로 사용되고 있는 아연 극의 성능 개선을 목적으로, 고농도의 40 wt.% KOH 전해질에 아연 전극의 성능을 향상시킬 수 있다고 보고된 4 가지 종류의 첨가제 [Ca(OH)_2 , citrate, tartrate, 및 gluconate]와 아연의 내식성을 향상시킬 목적으로 Pb_3O_4 를 함께 혼합한 상태에서 각각의 부식전위와 동전위 분극실험 (Potentiodynamic Polarization Test)등을 통한 전기화학적 거동의 고찰 및, 충.방전 가속 수명시험 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 통하여 아연 전극 표면의 Morphology를 관찰 분석하여 아연 전극의 성능에 미치는 첨가제의 상대적인 비교 효과 등에 대하여 고찰하여 보았다^{20~22, 26, 27, 30, 31)}.

3.2 실험 방법

3.2.1 아연 전극의 제작

아연 전극은 전도성이 좋은 은사망(silver mesh)을 지지체로 하여 은 탭(silver tap)을 용접하여 접촉단자로 하였고 분말 상태의 ZnO를 은사 망에 소결하여 제작하였다. 사용된 ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A 의 제품으로 순도 99.9%의 것을 사용하였으며, 소결하기 전 탈탄(Decarbonation) 공정을 거쳤다. Fig. 3.1 과 Fig. 3.2 는 아연 전극과 산화은(AgO) 전극의 제조 공정의 흐름도를 나타내고 있으며 Fig. 3.3 은 실험에 사용된 아연 전극의 실물 사진이다.

그리고 부식전위와 분극실험(Potentiodynamic Polarization test)용 시험편은 아연전극을 3 cm × 3 cm의 면적으로 절단한 다음 1 cm²의 면적을 제외한 나머지는 에폭시 코팅(epoxy coating)하여 절연시켜 제작하였으며, Fig. 3.5 는 분극 실험용으로 가공된 시험편의 모식도이다.

3.2.2 전해액과 첨가제의 조성

KOH 전해액은 증류수를 사용하여 제조하였고, 본 실험에 사용한 모든 KOH 전해액의 농도는 40 wt. %로 일정하게 하였다.

첨가제는 모두 일급 시약을 사용하였으며 첨가된 Pb₃O₄의 양은 각각 0.5 wt.%, 1.0 wt.% 및 2.0 wt.% 였으며 Ca(OH)₂는 0.4 wt.%, citrate, tartrate 및 gluconate는 각각 0.025 M을 첨가하였고 Table 3.1은 본 실험에 사용된 첨가제에 의해 조성된 전해액의 종류를 나타내고 있다.

3.2.3 성능 분석 시험

상기한 6종류의 전해액에 준비된 아연시험편을 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. USA의 Fluke 97을 사용하였다.

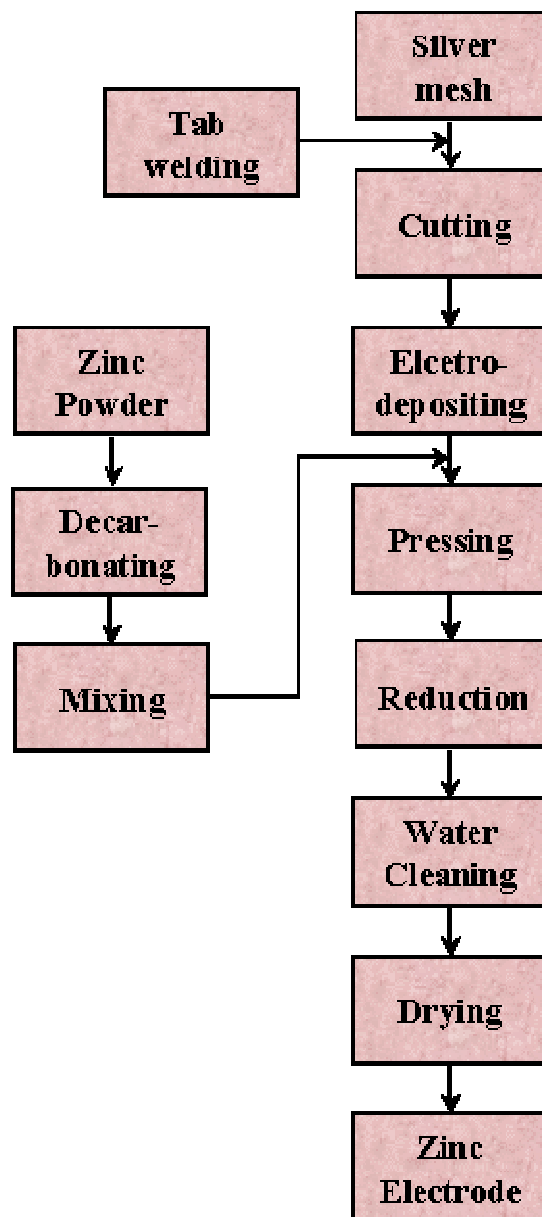


Fig. 3.1 Process of manufacturing of Zn plate.

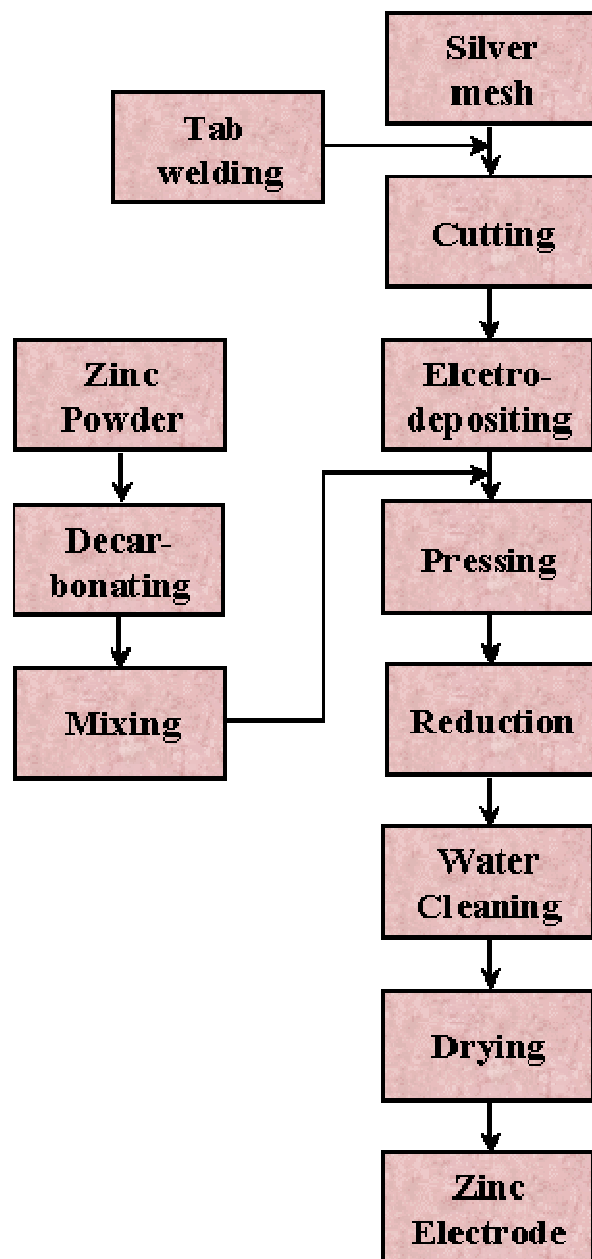
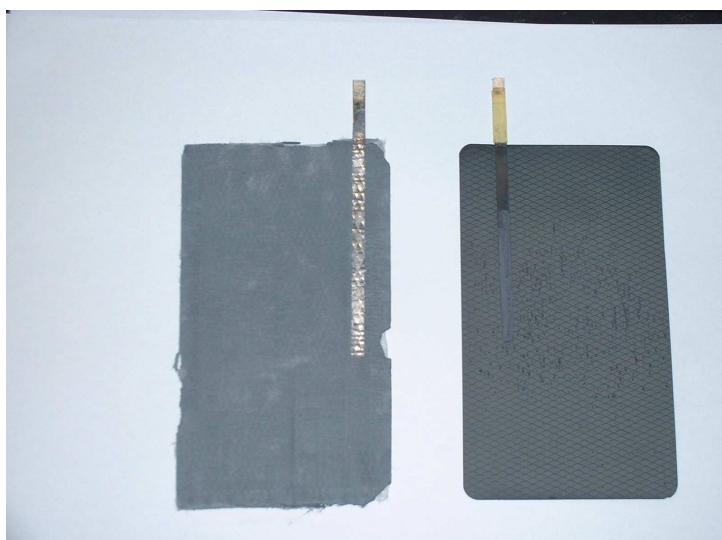


Fig. 3.2 Process of manufacturing of AgO plate.



(a) Zn plate

(b) AgO plate



(c) Inner Separator

(d) Outer Separator

Fig. 3.3 Photographs of Zn plate/AgO plate and inner/outer separator.

Table 3.1 The quantites and kinds of additives.

	Pb₃O₄ 0.5 wt. %	Pb₃O₄ 1.0 wt. %	Pb₃O₄ 2.0 wt. %
1	No Additive		
2	Pb ₃ O ₄ 0.5 wt. %		
3	Pb ₃ O ₄ 0.5 wt. % +Ca(OH) ₂ 0.4 wt. %	Pb ₃ O ₄ 1.0 wt. % +Ca(OH) ₂ 0.4 wt. %	Pb ₃ O ₄ 2.0 wt. % Ca(OH) ₂ 0.4 wt. %
4	Pb ₃ O ₄ 0.5 wt. % +Citrate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 1.0 wt. % +Citrate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 2.0 wt. % +Citrate 0.025 M
5	Pb ₃ O ₄ 0.5 wt. % +Tartrate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 1.0 wt. % +Tartrate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 2.0 wt. % +Tartrate 0.025 M
6	Pb ₃ O ₄ 0.5 wt. % +Gluconate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 1.0 wt. % +Gluconate 0.025 M	Pb ₃ O ₄ 2.0 wt. % +Gluconate 0.025 M

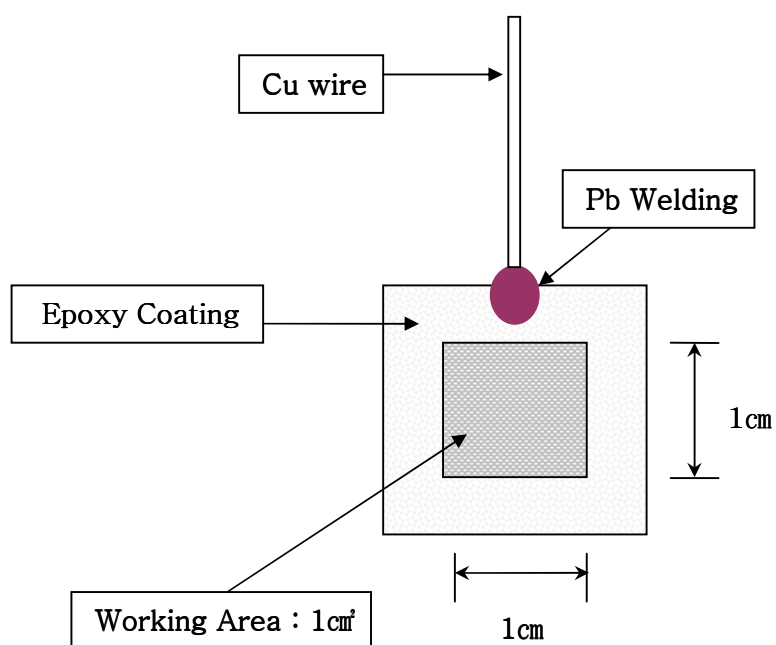


Fig. 3.4 Zn specimen for potentiodynamic polarization test.

그리고 첨가제가 아연 전극의 부식성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분극실험을 행하였다. 이때, 대극(Counter Electrode)으로는 백금 전극을 사용하였고, 기준전극(Reference Electrode)은 고농도의 알카리 용액에서 안정한 Hg/HgO 전극을 자체 제작하여 사용하였으며, 분극 조건은 $V_{\text{initial}} = -0.5 \text{ V}$, $V_{\text{final}} = +1.5 \text{ V}$, Scan rate = 1 mv/sec 그리고 delay time=3,000sec 로 하였다. Fig. 3.5 는 분극 실험의 모식도이다.

충방전 사이클 테스트는 일본 Hokuto Denko 사의 HJ 2010 Charge-Discharge Unit 의 실험장치를 사용하였으며, 자체 제작한 프로그램으로 IBM PC를 사용하여 충방전 전류와 전압의 변화에 대한 자료를 수집하고 분석하였다. 그리고 셀(cell)을 항온조에 침지하여 실험 온도를 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. Fig. 3.6 은 충방전 실험의 흐름도이며 Fig. 3.7 은 충방전 가속 사이클 수명 실험장치의 모식도이다.

Condition of Polarization test

Voltage Initial : -0.5V

Voltage Final : + 1.5V

Current rate : 1mV/sec

Initial Delay time

: over 3600sec

Electrolyte : 40wt% KOH

Area of surface : 1cm²

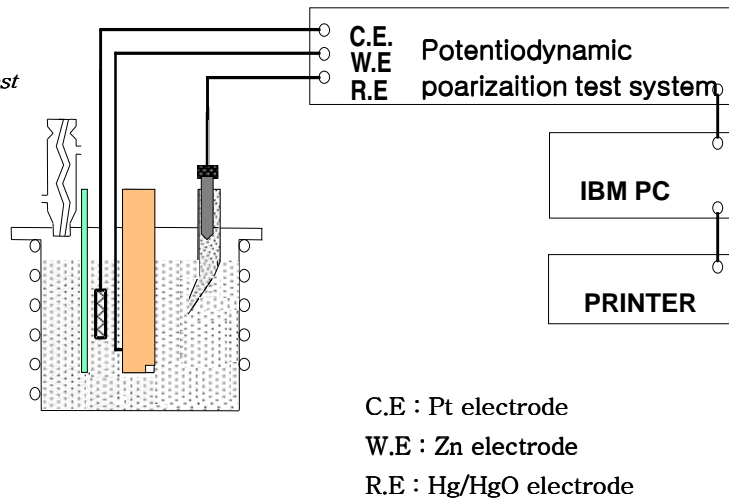


Fig. 3.5 Zn specimen for potentiodynamic polarization test.

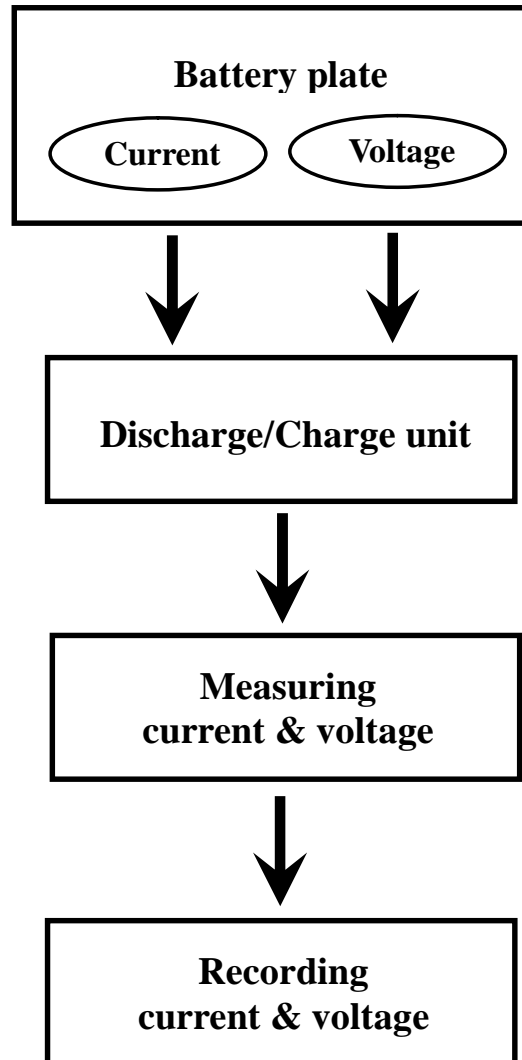


Fig. 3.6 Flow chart of measuring charge-discharge cycle life test.

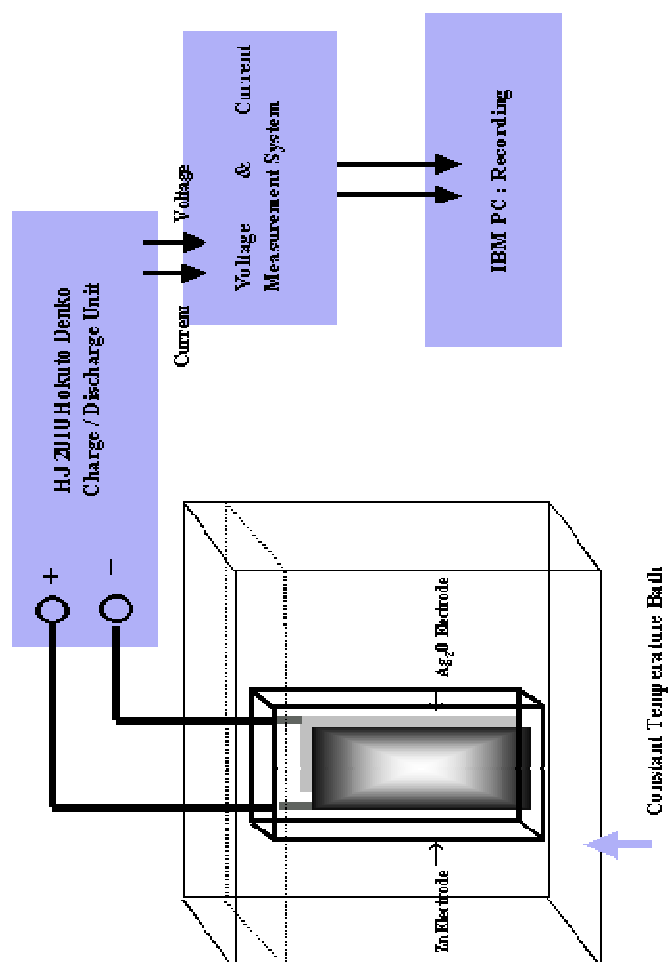


Fig. 3.7 Charge-discharge cycle life test equipment system.

3.3 실험결과 및 고찰

3.3.1 부식전위 측정

Pb_3O_4 는 아연 전극의 부식을 억제하는 기능을 가진것으로 알려져 있으나 과다한 양이 첨가되면 전지의 기전력에 악영향을 미치므로 최적의 첨가량을 구하기 위한 비교 고찰이 필요하다고 사료된다.

Fig. 3.8 은 40 wt.%의 KOH 전해액에 Pb_3O_4 의 양을 각각 0.5 wt.%, 1.0 wt.% 및 2.0 wt.%를 첨가한 후 전지의 기전력을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려진 4 가지 종류의 첨가제($\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate, gluconate)를 함께 첨가하여 조성된 전해질 용액에 아연 전극을 침지시켜 21 일간의 부식 전위의 변화를 측정하였다.

Fig. 3.8 에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4 의 양이 0.5 wt.%에 비하여 1.0 wt.%, 2.0 wt.%로 과량을 첨가할수록 아연 전극의 전위가 비교적 높은 방향으로 이행하고 전위의 변화폭이 커지는 경향을 알 수 있으며, 특히 Pb_3O_4 2.0 wt.% 첨가의 경우에는 부식 전위가 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 0.5 wt.% 첨가의 경우에는 4 종류의 첨가제에 관계없이 비교적 낮은 안정된 부식 전위를 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한 4 종류의 첨가제를 첨가한 경우가 무첨가의 경우에 비해서 다소 높은 전위를 나타내었으나 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우보다는 낮은 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Pb_3O_4 를 과량 첨가하면 내식성은 향상될 수 있으나 부식 전위를 상승시켜 개로 전압을 낮추는 단점을 배제할 수 없다고 사료된다.

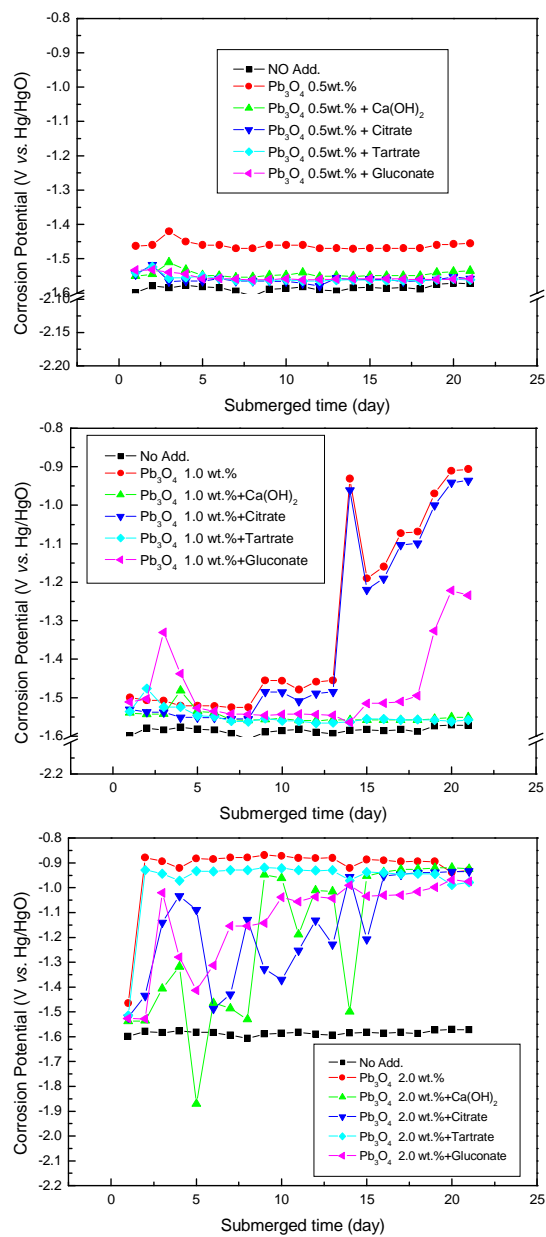


Fig. 3.8 Variation of corrosion potential as a function of submerged time in 40 wt.% KOH solution with additives.

3.3.2 전기화학적 분극에 의한 부식특성 고찰

전술한 실험 결과에서 Pb_3O_4 의 첨가량이 0.5 wt.%의 경우, 부식 전위가 상승하지 않고 안정된 전위값을 유지하였으므로 Pb_3O_4 0.5 wt.%에 4 종류의 첨가제를 첨가한 경우에 한하여 분극 곡선 및 부식특성 그리고 충방전 실험등을 실시하였다.

Fig. 3.9는 40 wt.% KOH 용액에 Pb_3O_4 0.5 wt.%와 4 가지 종류의 첨가제를 첨가한 후 침지 3 일 후에 측정한 분극 곡선이다. Fig. 3.9에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우 -1.1 V의 분극 전위에서 약 $6 \times 10^{-2} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 부동태 전류를 나타내고 있으나 첨가제를 첨가할수록 점차 부동태 전류값이 커짐을 알 수 있다. 그리고 무첨가의 경우에는 $3 \times 10^{-2} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ 의 비교적 높은 부동태 전류 밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이처럼 Pb_3O_4 를 첨가할수록 부식 전위의 상승과 함께 부동태 전류가 감소하여 내식성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있으며, 4 가지 종류의 첨가제가 첨가됨에 따라 내식성은 다소 떨어지는 경향을 알 수 있었다. 그리고 침지 5 일 및 7 일의 경우에도 같은 실험 결과를 얻을 수 있었다.

Table 3.2는 Fig. 3.9의 침지 3일 후의 분극 곡선과 침지 5일 및 7일 후의 분극 곡선에서 Tafel 외삽법에 의해서 구한 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음극 분극 곡선의 기울기 등을 정리하여 나타내었다. 그리고 Tabel 2의 결과를 도표로 정리하여 Fig. 3.10에 나타내었다.

Table 3.2와 Fig. 3.10에서 알 수 있듯이 부식전위는 침지 3일 후의 경우 tartrate를 첨가한 경우가 가장 높았으나 침지 7일 후에는 가장 낮은 전위값을 나타내었다. 그리고 무첨가의 경우에는 침지 3일 후에 가장 낮은 전위값을 나타내었으나 침지 7일 후에는 역으로 가장 높은 전위값을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 또한 첨가제를 첨가할수록 부식전위는 다소 낮아지는 경향이 있음을 알 수 있었다. 한편 무첨가의 경우 침지 일수의 증가에 따라 부식전류밀도는 증가하는 경향이 있었으며 침지 7일 후에 가장 높은 부식전류밀도를 나타내었고 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우가

가장 낮은 부식전류밀도를 나타내었음을 알 수 있었다. 그리고 4 종류의 첨가제 중에서 tartrate를 첨가한 경우가 침지 일수의 증가에 따라 점차 부식전류밀도가 감소하는 안정된 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 또한 음극 분극의 기울기 β_c 및 양극 분극의 기울기 β_a 의 경우에도 tartrate 첨가제가 다른 첨가제에 비해서 침지 일수의 증가에 따라 비교적 안정되게 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 tartrate의 첨가는 아연 극의 내식성 향상과 함께 충방전 시의 성능 개선에 도움이 될 수 있다고 사료된다.

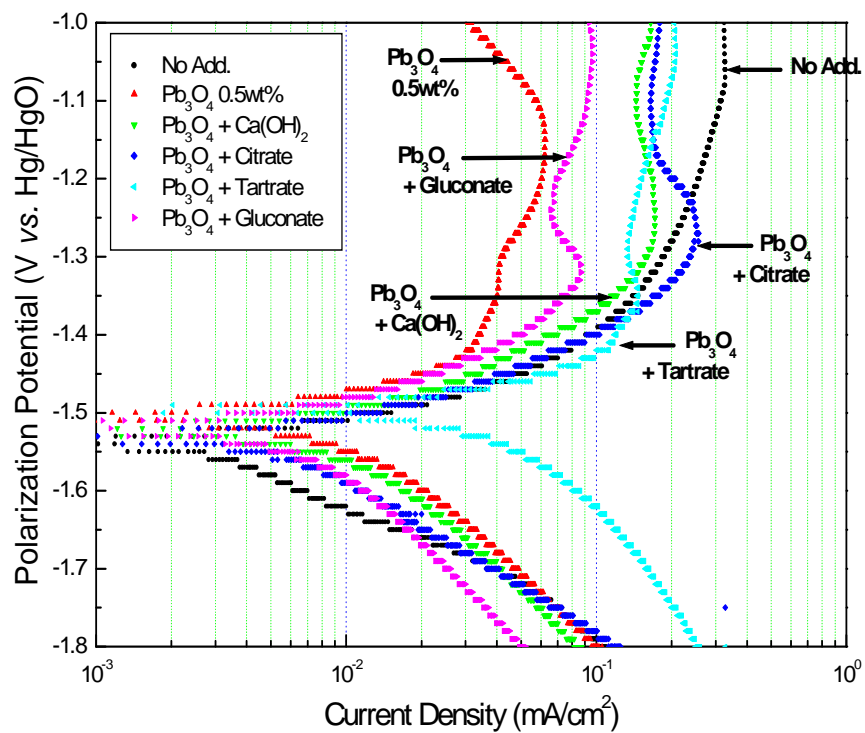


Fig. 3.9 Polarization curves in 40 wt.% KOH solution with additives after 3 days submerged.

Table 3.2 The experimental data obtained by potentiodynamic polarization test of Zinc electrode with and without additives in 40 wt. % KOH.

	E_{cor}			i_{cor}		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
No Add.	-1.5358	-1.5328	-1.4957	3.550E-04	6.903E-03	2.332E-02
Pb₃O₄0.5wt.%	-1.5053	-1.5052	-1.6089	6.979E-04	7.251E-05	5.011E-07
Pb₃O₄ + Ca(OH)₂	-1.5236	-1.4880	-1.6094	8.782E-03	3.204E-02	8.694E-07
Pb₃O₄ + Citrate	-1.5293	-1.4964	-1.6067	1.232E-04	1.370E-02	4.826E-03
Pb₃O₄ + Tartrate	-1.4955	-1.5214	-1.6126	7.487E-02	7.344E-03	1.916E-03
Pb₃O₄ + Gluconate	-1.5191	-1.4870	-1.6108	6.322E-03	1.121E-02	1.307E-04
	β_c			β_a		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
No Add.	50.8	95.4	141.1	45.4	376.2	272.9
only Pb₃O₄	54.4	53.5	28.5	58.4	172.0	17.9
Pb₃O₄ + Ca(OH)₂	130.6	335.6	19.6	212.4	485.6	17.0
Pb₃O₄ + Citrate	41.0	128.4	77.9	32.3	283.1	88.4
Pb₃O₄ + Tartrate	222.7	83.6	58.2	609.9	159.4	52.6
Pb₃O₄ + Gluconate	121.4	117.8	36.8	245.4	204.8	34.5

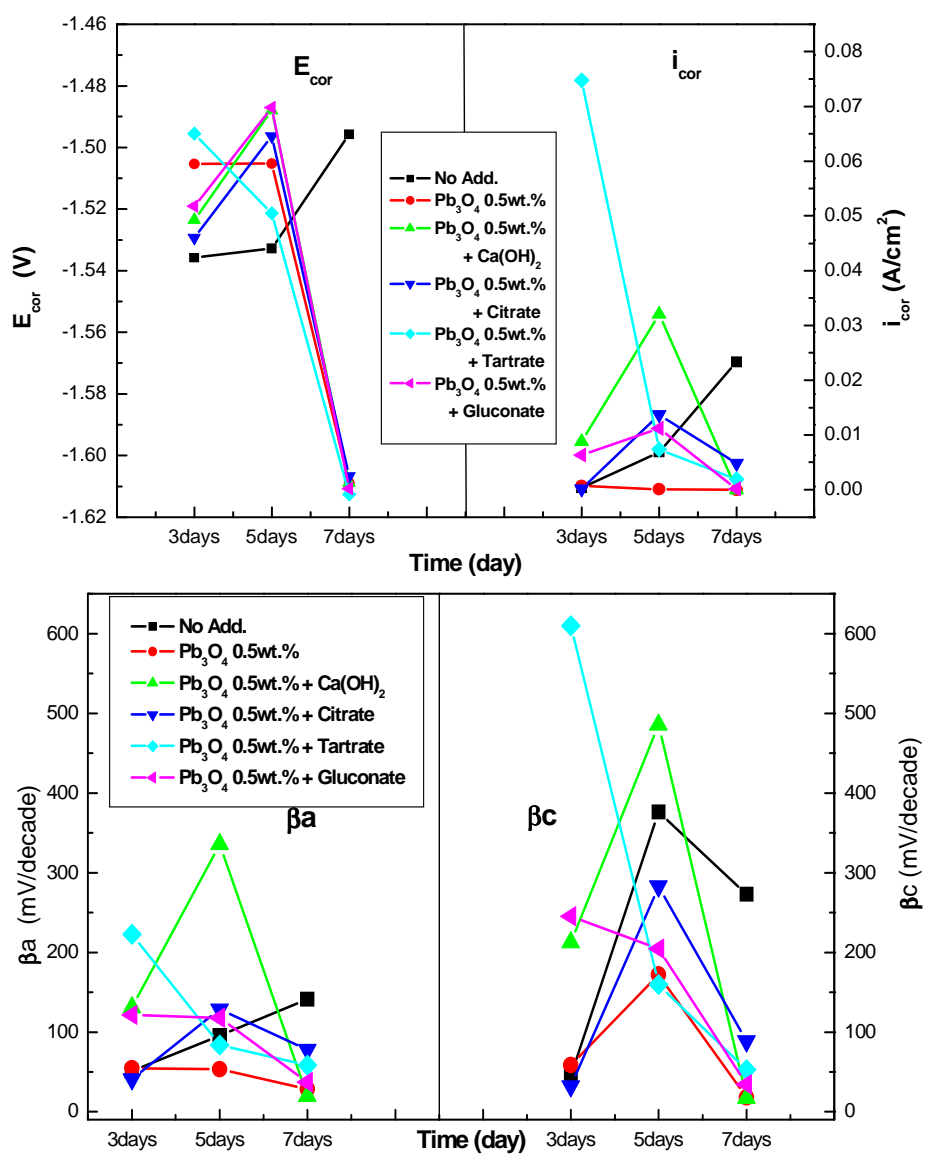


Fig 3.10 Variation of corrosion properties as a function of submerged time.

3.3.3 충방전 사이클 실험

지금까지 내식성에 미치는 첨가제의 영향에 대해서 고찰하여 보았다. 그러나 상기한 첨가제가 실제로는 전극과 함께 조합되어 충방전을 반복하는 실제 상황에서의 충방전시의 전압의 변화와 내식성에 미치는 영향을 고찰하여야 한다고 생각된다. 그러나 실제와 똑같은 상황을 고려하여 충방전 실험을 행한다는 것은 많은 시간이 요구된다. 따라서 단기간에 첨가제의 영향을 충전시의 전압 상승과 방전시의 전압하강에 어떤 영향을 미치는가에 대한 고찰 또한 중요하다고 사료된다.

본 실험에서 사용한 한 개의 전지는 용량 180 Ah에 양극과 음극판의 개수는 각각 25개, 24개이며, 충방전 사이클 수명 시험에서는 전지 한 개를 모두 사용하지 않고 이 중 양극 극판 1개와 음극 극판 1개를 셀로 조합하여 실험하였다. 따라서 180 Ah를 24 개 셀로 나누면 1개 셀당 대략 4.9Ah가 나오고 단기간에 첨가제의 성능을 검토하기 위해서는 가혹한 방전 조건이 필요하다고 판단되어 방전 전압을 5 A 70분으로 하여 실험하였다. 휴지기는 일반적으로 아연-산화은 전지의 경우 방전 후 전위의 회복이 3분 이내로 매우 빠르다는 점을 고려하여 임의적으로 10분으로 하였고, 충전시 전류치는 전위의 회복에 필요한 최소치만을 고려하여 2 A, 10분으로 하였다. 그리고 충방전 실험을 위하여 시험편을 침지한 후 초기 10분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70분간 방전하고, 다시 10분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10분간 충전시키는 과정을 1회의 사이클로 하여 총 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다.

Fig. 3.11는 충방전 사이클 실험 과정에서 나타난 충전 및 방전 전류와 이때의 전압 변화를 나타내고 있다. Fig. 3.11에서 알 수 있듯이 충방전 사이클이 증가될수록 방전시의 전압 강하가 뚜렷하여 4 사이클 이후부터는 방전 전압이 거의 1.5 V이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 무부하 상태와 충전시에도 점차 무부하 전압과 충전 전압은 사이클 횟수

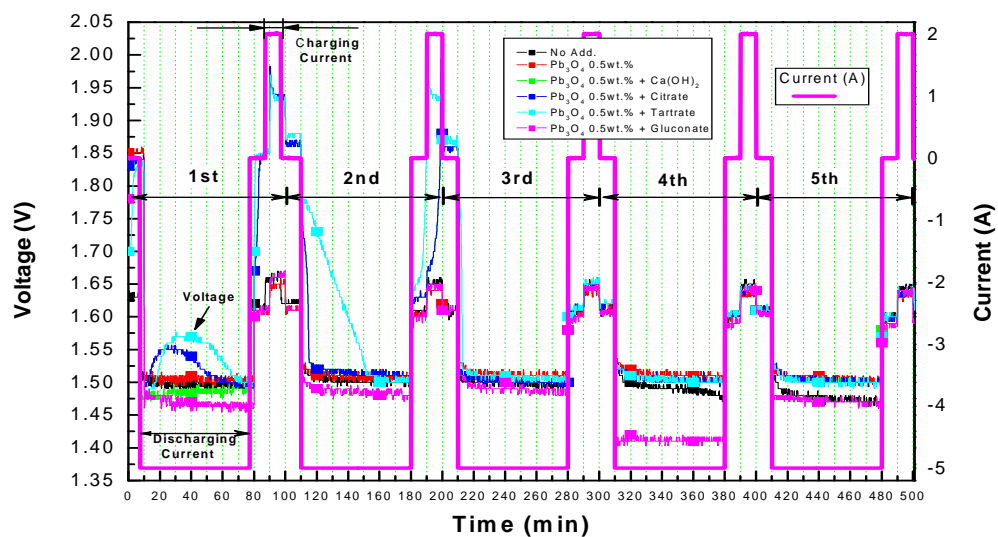


Fig. 3.11 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of Zn electrode

가 증가할수록 하강하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.12은 5 A의 전류로 70분간 1회 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 gluconate 첨가의 경우 방전 전압이 1.48V 이하로 가장 낮았으며, tartrate를 첨가한 경우 가장 높은 방전 전압을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 3.13에서 알 수 있듯이 3회의 충방전 사이클 실험에서도 tartrate 첨가가 비교적 높은 방전 전압을 유지하는 경향을 알 수 있으며, 무첨가와 citrate 및 gluconate 첨가의 경우 방전시간 70분 후의 전압은 1.5 V 이하로 떨어졌으나 다른 첨가제의 경우에는 1.5 V이상의 방전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있었다

한편 Fig. 3.14은 2 A의 전류로 10분간 충전하였을 경우의 충전 전압이 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 tartrate와 citrate 첨가의 경우 약 1.95 V의 충전 전압을 유지하고 있었으나 다른 첨가제의 경우 약 1.65 V를 유지하는 비교적 낮은 충전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 충전 후의 무부하 상태에서도 tartrate 첨가의 경우가 높은 전압을 나타내었음을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 3.15의 2회의 사이클에서도 tartrate 첨가제의 경우가 가장 높은 충전 전압을 나타내었으며 다른 첨가제는 1.65 V 정도의 낮은 충전 전압을 유지하였다. 그리고 이러한 경향은 3회, 4회 및 5회의 사이클에서도 같은 경향을 나타내었다. 따라서 지금까지의 충방전 실험결과에서 알 수 있듯이 충방전 성능개선에 비교적 좋은 효과를 나타내는 첨가제는 tartrate임을 알 수 있었다.

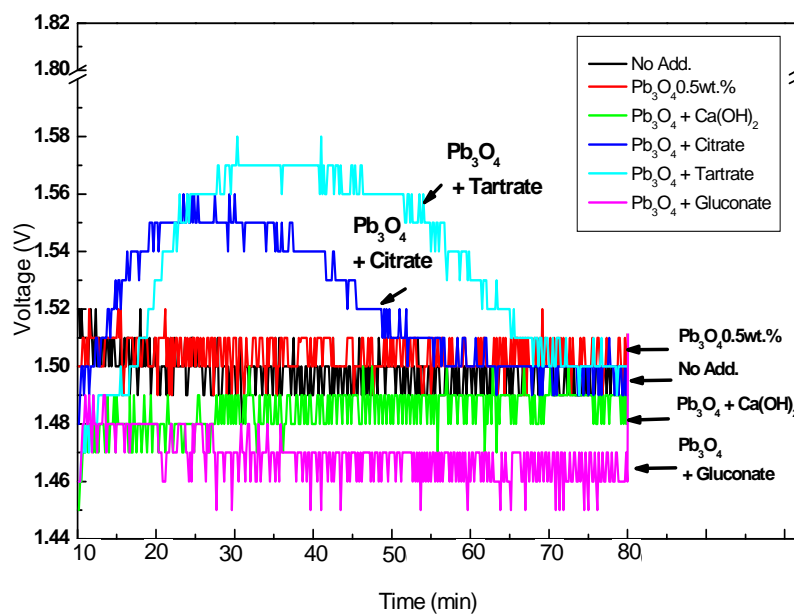


Fig. 3.12 Variation of discharge voltage of the 1st cycle with discharging current 5 A for 70 min.

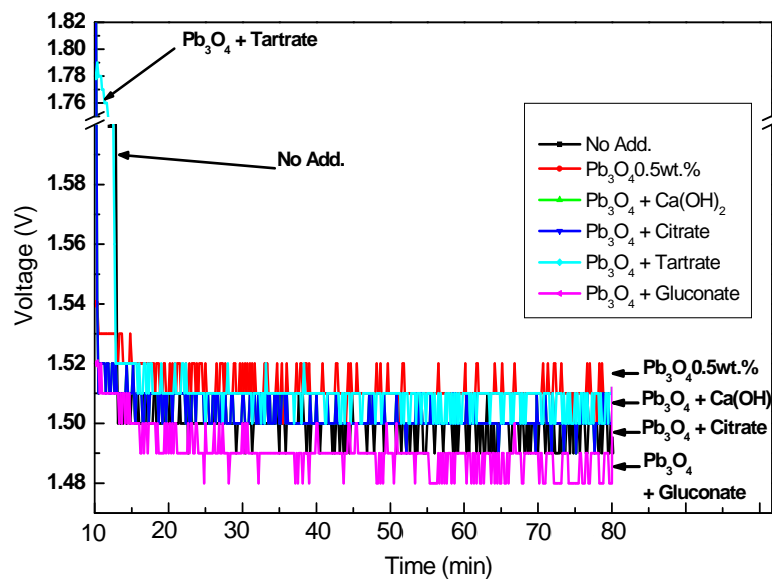


Fig. 3.13 Variation of discharge voltage of 3rd cycle with discharging current 5A for 70 min.

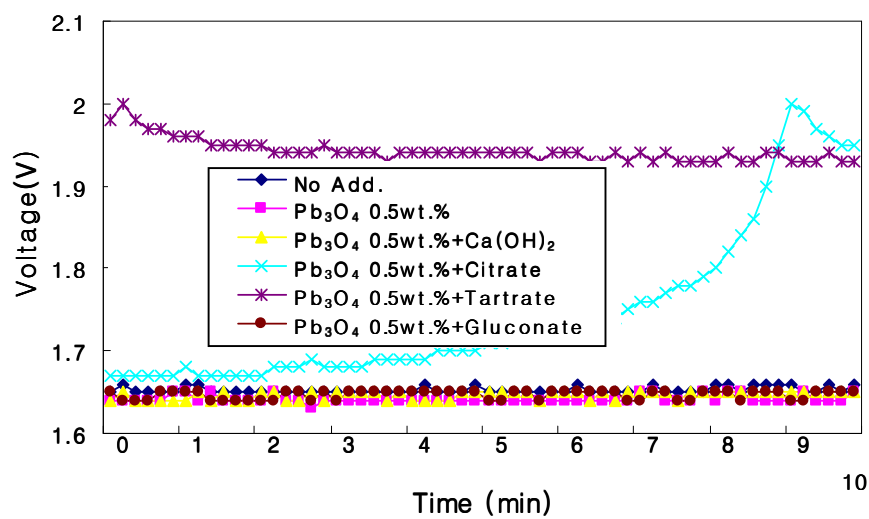


Fig. 3.14 Variation of charge voltage of the 1st cycle with charging current 2 A for 10 min.

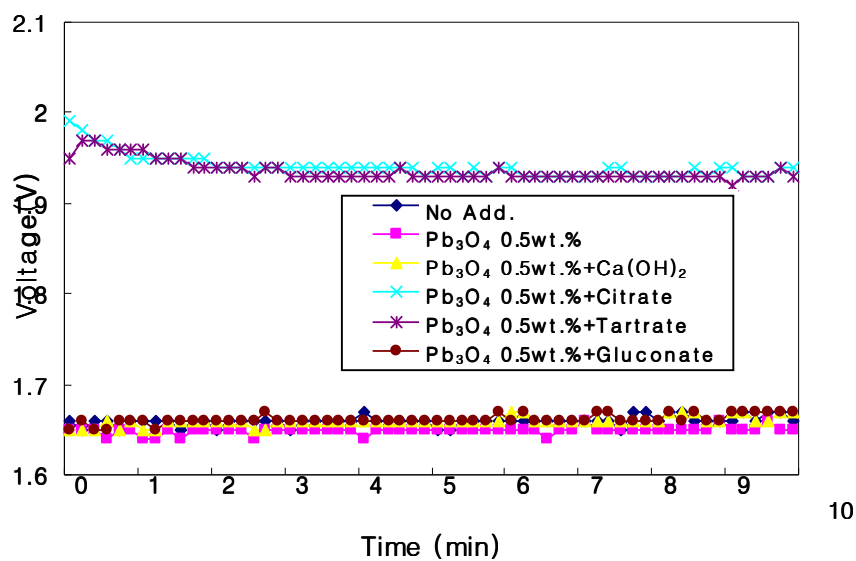


Fig. 15 Variation of charge voltage of 2nd cycle with charging current 2 A for 10 min.

3.3.4 Morphology 관찰 및 분석

Fig. 3.16 ~ Fig. 3.18은 시험편을 각각의 전해액에 3, 5, 7일간 침지 시킨 후 350배로 확대하여 구한 표면의 SEM 사진이다.

사진에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4 (0.5 wt.%) 및 tartrate 첨가의 경우 표면 상태의 양상이 다른 첨가제의 경우에 비교하여 비교적 치밀하고 두 시험편의 표면 양상이 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 무첨가의 경우에는 표면에 많은 기공이 존재하여 치밀하지 못하며 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate 및 gluconate 첨가의 경우에는 표면에 수지상 결정이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 수지상의 생성은 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능의 저하를 가져올 수 있다고 사료된다.

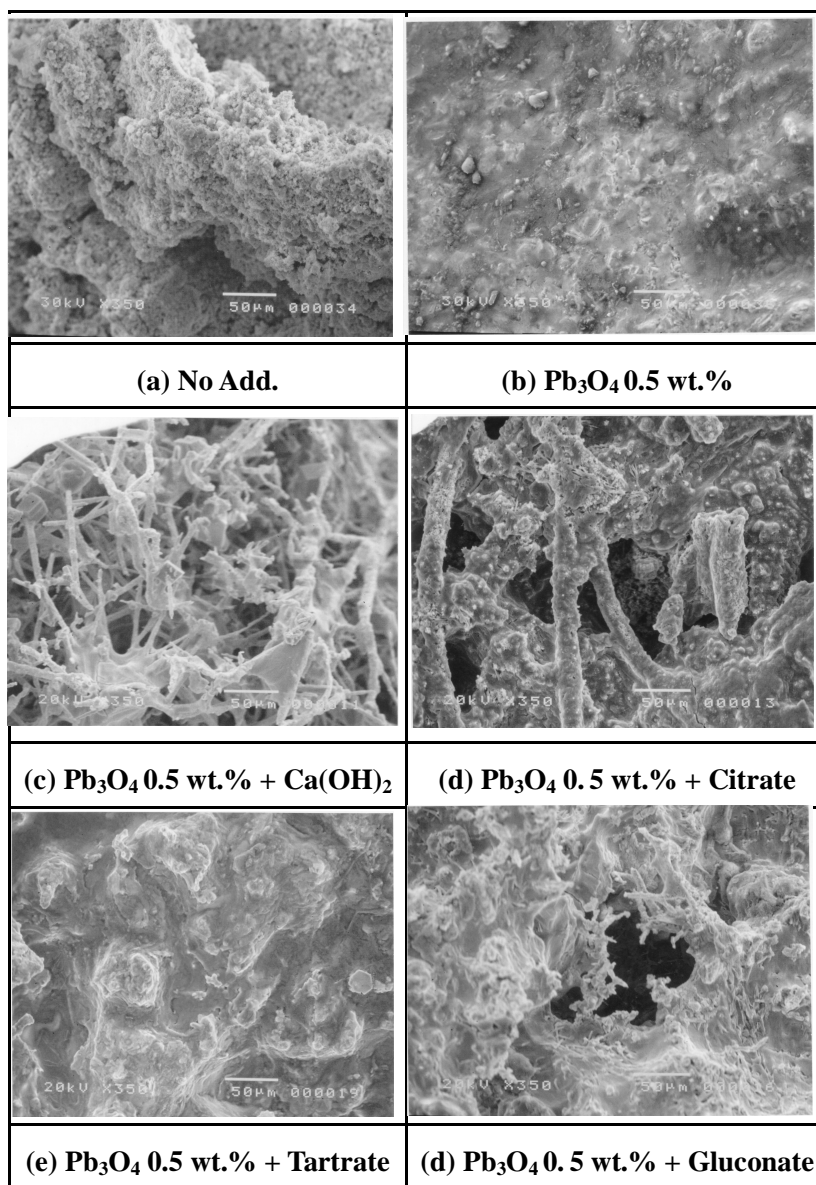


Fig. 3.16 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with and without additives after 3days submerged.

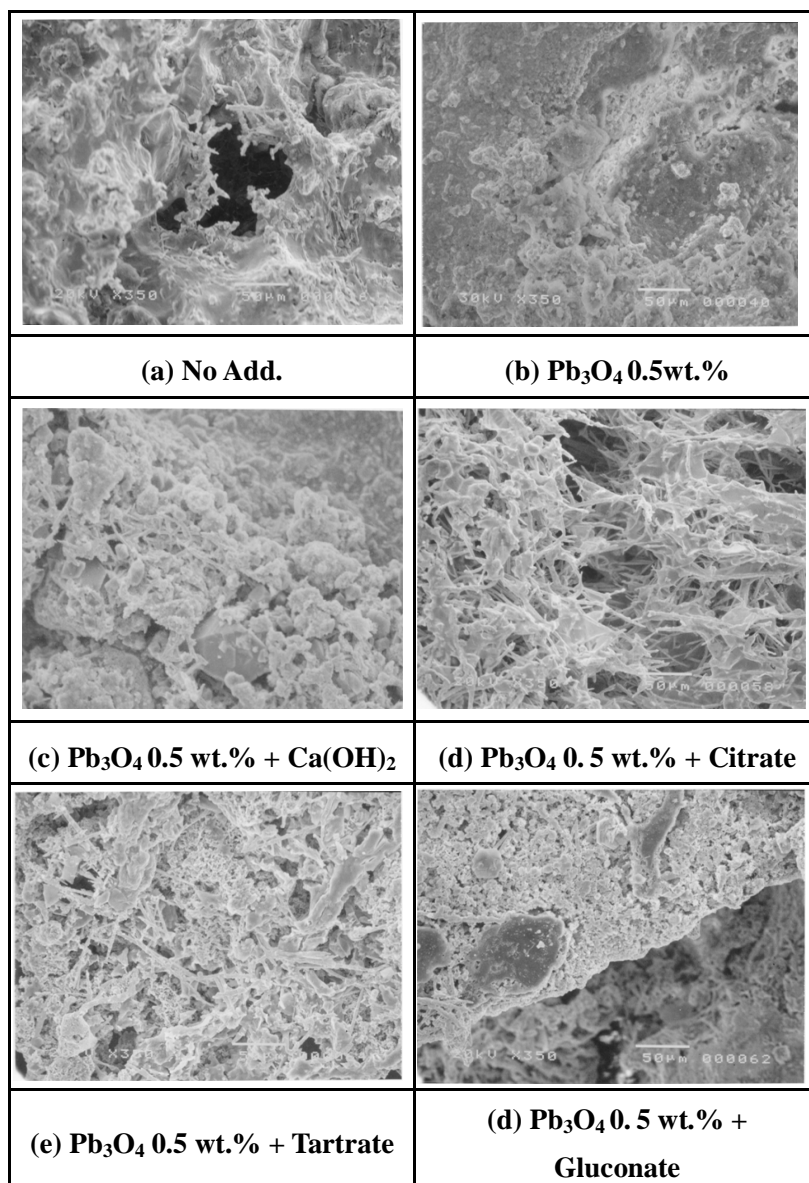


Fig. 3.17 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with and without additives after 5days submerged.

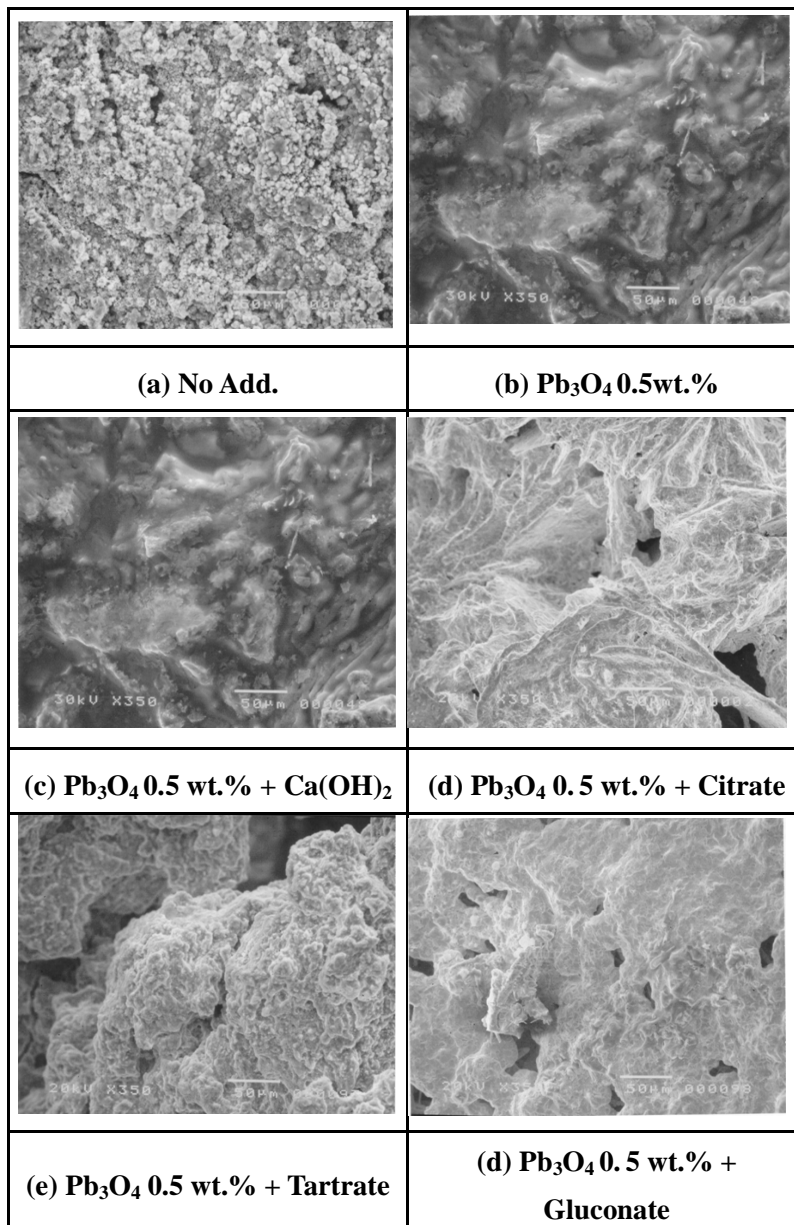


Fig. 3.18 SEM photographs of Zn specimen in KOH 40 wt.% with and without additives after 7days submerged.

3.4 결 론

지금까지 40 wt.% KOH 용액에 Pb_3O_4 및 4종류의 첨가제를 각각 첨가한 전해질 용액 중에서 아연 극의 분극 특성, 충방전 특성 및 표면의 SEM 사진 고찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Pb_3O_4 의 첨가량이 증가할수록 부식 전위는 높은 값을 나타내었으나 전위의 변화폭이 심하였으며, Pb_3O_4 0.5 wt.%의 첨가량이 부식전위를 상승시키지 않는 안정된 전위값을 나타내었다.
- 2) Pb_3O_4 의 증가는 무첨가에 비해서 내식성을 상승시키는 효과를 나타내었으며 또한 Pb_3O_4 의 첨가에 전술한 4종류의 첨가제를 첨가함에 따라 내식성은 다소 감소하는 경향이 있었다.
- 3) 아연극의 SEM 사진을 통하여 표면의 형태를 고찰한 결과 tartrate 첨가는 Pb_3O_4 만을 첨가한 경우와 유사한 치밀한 표면 상태를 나타 내었으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate 및 gluconate의 첨가는 수지상 결정을 나타 내었다.
- 4) 본실험의 결과 내식성 향상 및 충방전 성능 개선을 위한 가장 양호한 첨가제는 tartrate 임을 알 수 있었다.

4. 아연/산화은 2차 전지에서 Pb_3O_4 첨가량에 따른 아연 전극의 내식성 변화

4.1 서 론

제 3장에서 과충전시 전지 성능이 악화되는 문제점과 고농도 알칼리 용액에서 아연 전극은 전지 셀 내부의 반응에서 아연이 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 로 바뀌며 이 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 KOH 전해액 내에서 용해도가 매우 크고 전기화학 적인 반응속도가 빨라짐에 따라 아연 활물질의 재배치에 따른 형상변화 가 발생하며 또한 아연 전극은 이 과정에서 수지상 결정이 생성되어 단락을 야기하므로 2차 전지로 사용하기에는 사이클 수명이 짧으므로 이러한 단점을 개선하기 위해 전해액에 Pb_3O_4 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate, gluconate 등 4가지 종류의 물질을 함께 혼합하여 그 효능을 검증 하여 보았다. 그 결과 Pb_3O_4 는 아연 전극의 내식성을 향상시키는 데 효과가 있었으며 전술한 첨가제 등도 내식성 뿐만 아니라 충·방전 특성을 개선시키는 효과가 있음이 입증되었다.

한편 지금까지 내식성 효과가 있다고 알려진 Pb_3O_4 의 경우 KOH 전해질 용액에서 전리하여 생성된 Pb 이온은 충·방전 반응을 되풀이 하는 과정에서 아연 표면 결정립의 우선 성장 위치에 동시전착 (codeposition) 하여 새로운 결정 성장의 발생을 이끌어 아연의 결정이 수지상 결정으로 계속적으로 성장하는 것을 억제하여 아연 전극 표면의 결정립 크기를 미세화하고 또한 균일한 전착물을 얻을 수 있도록 유도하는 것으로 알려져 있으며, 실제 아연 전극에 Pb 이온이 소량 첨가될 시 시효(ageing)와 부식거동이 양호하다고 보고된 바 있다^{27, 31, 34}). 그러나 일반적으로 Pb가 아연 보다 상대적으로 전위가 높으므로 전극이나 전해질에 과량 첨가되면 아연 전극의 전류 효율을 감소 시키고 전위를 상승시켜 전지로서의 안정성을 저해할 수 있으므로 적절한 량의 Pb_3O_4 의 혼입량을 결정할 필요성이 있다.

따라서 본 연구에서는 Pb_3O_4 를 0, 3, 5, 7 wt.%를 혼입하여 제작한 아연 전극을 KOH 전해질 용액 내에 침지하여 21일간 부식전위의 시간적 변화와 동전위분극 실험과 Tafel 분석 등을 통하여 전기화학적 거동을 고찰하고, 아연 전극과 산화은 전극을 1개 셀로 구성하여 단기간의 충·방전 가속 수명시험을 통하여 충방전 성능에 미치는 효과를 검토하였으며 또한 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 분석을 통하여 아연 전극의 표면 결정 입자의 형상과 결정립의 크기에 미치는 Pb_3O_4 효과와 적절한 혼입량에 대하여 고찰하여 보았다^{12,13,14,15}.

4.2 실험 방법

4.2.1 아연 전극과 산화은 전극의 제작 및 전해질 용액의 조성

아연 전극은 전도성이 좋은 플레이트로 하여 은 탭을 용접하여 접촉 단자로 하였고 분말 상태의 ZnO와 Pb₃O₄를 0, 3, 5 그리고 7 wt.%를 각각 혼입하여 은 망사에 소결하여 제작하였다. 사용된 ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A 의 제품으로 순도 99.9 %의 것을 사용하였으며 소결하기 전 탈탄공정을 거쳤다.

그리고 부식전위와 분극 실험용 시험 편은 아연전극을 3cm×3cm의 면적으로 절단한 다음 1cm²의 면적을 제외한 나머지는 에폭시 코팅하여 절연시켜 제작하였다.

4.2.2 실험 방법 및 실험 장치

Pb₃O₄ 0, 3, 5 그리고 7 wt.%를 첨가하여 제작한 Zn전극을 40 wt.% KOH 전해액에 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 이 때 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. U.S.A.의 Fluke 97을 사용하였다.

Pb₃O₄가 아연 전극의 내식성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 동전위 분극실험을 행하였다. 이 경우, 대극으로는 백금 전극을 사용하였고, 기준전극은 고농도의 알칼리 용액에서 안정한 Hg/HgO 전극을 자체 제작하여 사용하였으며, 분극 조건은 $V_{\text{initial}} = -0.5 \text{ V}$, $V_{\text{final}} = +1.5 \text{ V}$, scan rate = 1 mV/sec 그리고 delay time = 3,000 sec로 하였다.

충방전 사이클 시험은 아연 전극과 산화은 전극 각 1개씩을 1개 셀로 구성하여 실험하였고 이 셀을 항온조에 침지하여 실험 온도를 $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. Table 4.1은 충방전 가속 사이클 실험에 있어 1 사이클 중의 충전 및 방전 전류와 충방전 시간을 나타내고 있으며 이 사이클을 각각의 실험 셀에 대하여 5회씩 연속하여 반복하였다. 전류와 전압은 일본 Hokuto Denko 사의 HJ 2010 Charge/Discharge Unit로 제어하였으며 IBM PC를 이용하여 자체 제작한 프로그램으로 충방전 전류와 전압의 변화에 대

한 자료를 수집하고 분석하였다. Fig. 4.1과 Fig. 4.2는 셀을 구성하는 아연 전극과 산화은 전극 그리고 내외측 분리막의 실제 모습과 셀로 구성되었을 때의 모식도이다.

SEM 실험용 시험편은 Pb_3O_4 0, 3, 5, 7 wt.% 가 혼입된 아연 전극을 각각 40 wt.% KOH 전해액에 침지시켜 침지 후 3, 5, 7일이 경과한 후 대기의 접촉을 차단하고 실온으로 건조하여 표면의 SEM 사진을 촬영하였다.

Table 4.1 Condition of charge-discharge cycle life test.

	Voltage	Ampere	Time
Discharge	1.5V	5A	70min
Rest time			10min
Charge	2.5V	2 A	10min
Rest time			10min



Fig. 4.1 Photographs of Zn plate/AgO plate and inner /outer Separator.

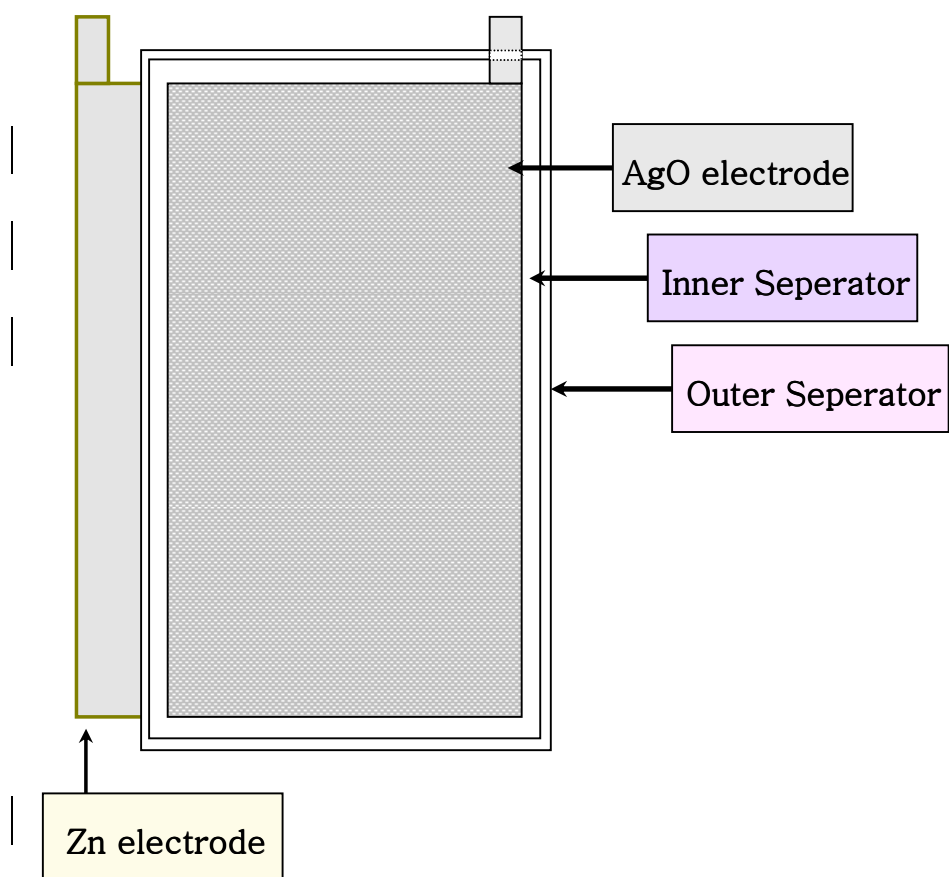


Fig. 4.2 Cell for accelerated cycle life test.

4.3 실험 결과

4.3.1 부식전위 측정

일반적으로 전지는 안정적인 기전력을 유지하는 것이 중요하다. Pb_3O_4 는 아연 전극의 부식을 억제하여 아연 전극의 용해도를 낮추는 기능을 하는 것으로 알려져 있으나, Pb 이온 자체가 아연 보다 높은 전위 값을 나타내므로 지나치게 많은 양이 첨가되면 아연 전극의 표면에 전착된 Pb 이온으로 인해 오히려 전지의 기전력이 지나치게 상승할 수 있다.

40 wt.% KOH 전해액에 Pb_3O_4 0.5, 1, 2 wt.%를 첨가하여 아연 전극을 침지하여 무부하 상태의 전위를 측정하여 본 결과 1 wt.%와 2 wt.%의 경우 전지의 부식전위가 0.2 ~ 0.8 V까지 상승하였다. 본 실험에서는 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 무부하 상태에서 부식전위의 변화를 고찰하였다.

Fig. 4.3은 0, 3, 5, 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 40 wt.% KOH 전해액에 침지하여 21일간의 부식 전위를 측정한 결과에서 보면 순수한 아연 전극의 경우 가장 낮은 부식 전위값을 나타내었고 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 부식 전위값이 21일간 실험 기간 동안 가장 높게 나타났다. 그러나 순수한 아연 전극의 가장 낮은 전위값과 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 가장 높은 전위값의 차이는 0.07 V로 그 값이 전지의 기전력에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

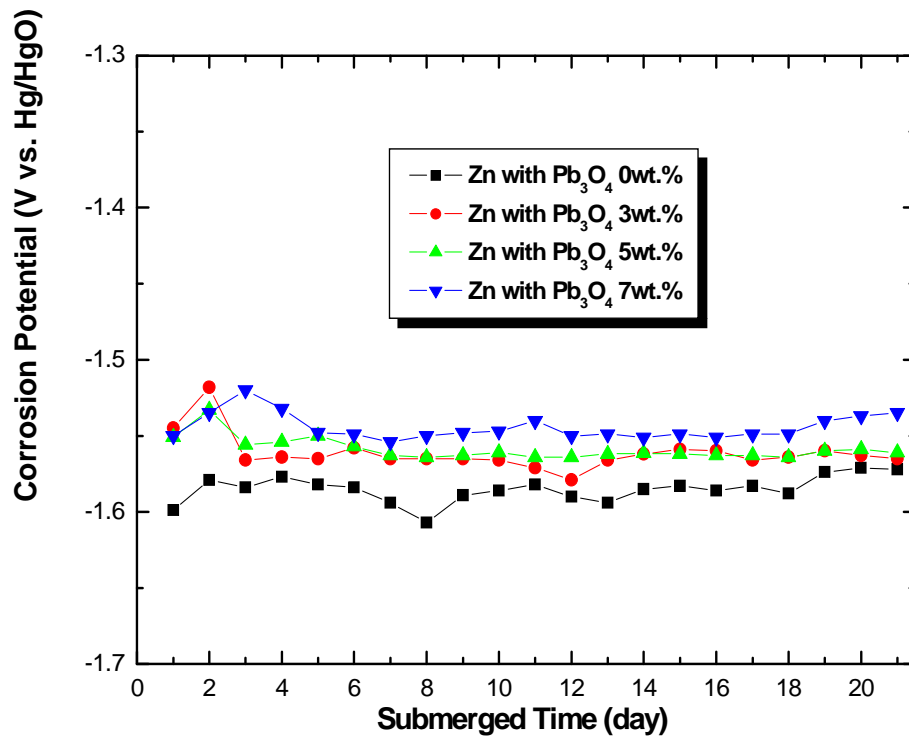


Fig. 4.3 Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged in 40 wt.% KOH solution with and without Pb_3O_4 for 21 days.

4.3.2 분극 곡선의 고찰

Fig. 4.4, Fig. 4.5 및 Fig. 4.6 은 0, 3, 5, 7 wt.% 의 Pb_3O_4 를 혼입하여 제작한 아연 전극을 40 wt.% KOH 용액에서 3, 5, 7 일간 침지한 후 측정한 분극 곡선이다. Fig. 4.4 에서 순수한 아연 전극의 경우 침지 3 일 쯤에는 3, 5, 7 wt.% 의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극보다 부동태 전류 밀도가 오히려 낮았다.

Fig. 4.5 침지 5 일 후의 분극 곡선이며, Fig. 4.5 에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4 첨가 유무에 관계없이 활성화 한계 전류 밀도 값이 뚜렷하게 나타났으며 무첨가의 경우 활성화 한계전류밀도값이 가장 적은 값을 나타내었다.

Fig. 4.6 은 침지 7 일 후의 분극 곡선이다. 침지 7 일 후는 Pb_3O_4 의 첨가량이 많을수록 활성화 한계전류밀도와 부동태 전류밀도값이 감소하는 경향을 알 수 있었다. 그리고 Pb_3O_4 5 wt.% 첨가의 경우 부동태 전류밀도값은 7 wt.%보다 적으나 활성화 한계전류밀도 값은 다른 첨가량에 비해 가장 큰 값을 나타내었다. 따라서 5 wt.%의 첨가량이 내식성 향상과 함께 방전 특성을 향상시키는 적정치라고 사료된다.

Table 4.2 는 Fig. 4.4, Fig. 4.5 및 Fig. 4.6 의 분극 곡선을 Gamry Instrument, Inc.U.K 사의 Echem. analyst 프로그램을 사용하여 Tafel 외삽법으로 분석하여 얻어진 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음극 분극 곡선의 기울기 등을 정리하여 그 결과를 나타낸 것이며 그리고 그 값을 Fig. 4.7 에 도시하였다.

Table 4.2와 Fig. 4.7에서 알 수 있듯이 부식전위의 경우 3 wt.%와 5 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 부식전위값의 변화가 거의 없었으나 순수 아연 전극과 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수에 따라 그 값이 상승하였으며, 특히 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 7일째 -1,510 mV에서 -1,420 mV로 90 mV가량 상승 하였다. 부식전류 밀도값은 3 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수에 따라 점차 그 값이 현저하게 감소하였고 침지 5일째에 부식전류밀도 값이 약간 상승하였으나 침지 일수에 따른 부식전류 밀도값이 전반적으로 매우 안정적이

었고 7 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 침지 일수가 증가함에 따라 부식전류밀도값이 점진적으로 낮아졌으나 순수 아연 전극의 경우 침지 일수가 증가함에 따라 부식전류밀도값이 계속 적으로 상승하였으며, 침지 5일째와 침지 7일 째에는 가장 높은 부식전류밀도값을 나타내었다. 따라서 Pb_3O_4 의 첨가는 시간의 경과에 따라 아연 전극의 내식성을 향상시킬 수 있다고 사료된다. 그러나 Pb_3O_4 7 wt.%의 경우 침지 7일째 가장 낮은 부식전류밀도값을 나타내었으나 부식전위값이 90 mV 나 상승하여 기전력의 저하를 가져올 수 있다. 또한 양극 분극 곡선의 기울기 β_a 및 음극 분극 곡선의 기울기 β_c 의 경우에도 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 대체적으로 그 값의 변화가 적었으며, 특히 5 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 매우 안정적인 값을 나타내었다. 반면 순수 아연 전극의 경우 침지 7일 째에 β_a 의 값이 가장 크게 상승하였다. 전반적으로 3 wt.% 와 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 안정적인 부식전류밀도 값과 부식전위값을 나타내었으며, 그 중 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 전극의 경우 매우 안정적인 전기 화학적인 거동을 보였다.

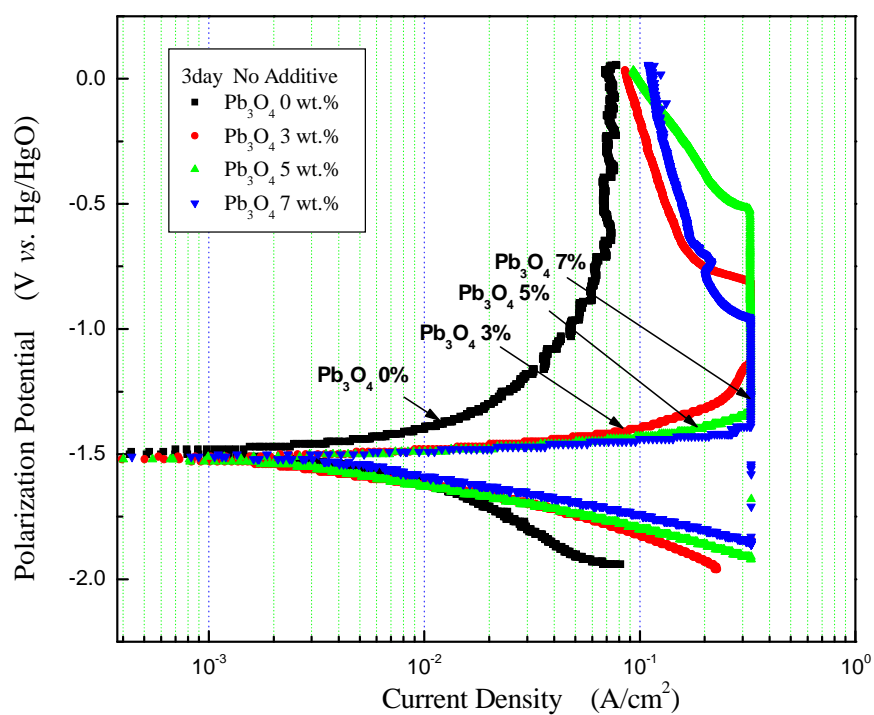


Fig. 4.4 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 3days submerged.

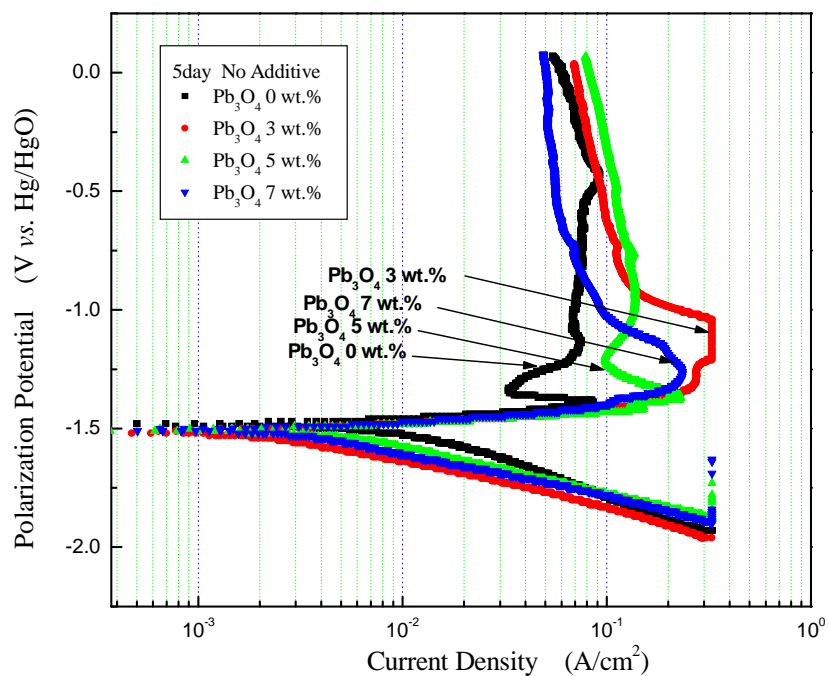


Fig. 4.5 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 5days submerged.

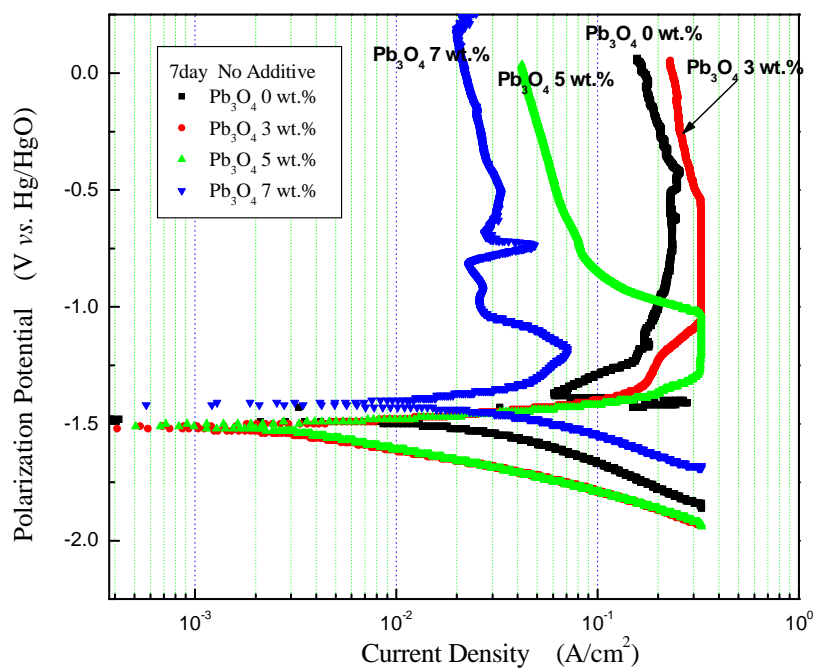


Fig. 4.6 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 7days submerged.

Table 4.2 Experimental data obtained by potentiodynamic polarization test with Tafel analyses in 40 wt.% KOH solution with and without additives.

	E_{cor} (V)			i_{cor} (A/cm ²)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	-1.5358	-1.5328	-1.4957	0.000355	0.0069	0.02332
Pb₃O₄ 3 wt. %	-1.5200	-1.5200	-1.5100	0.0193	0.00495	0.00312
Pb₃O₄ 5 wt. %	-1.5217	-1.5110	-1.5109	0.00274	0.0055	0.00333
Pb₃O₄ 7 wt. %	-1.5100	-1.5000	-1.4200	0.00505	0.00343	0.112
	β_a (mV/decade)			β_c (mV/decade)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	50.8	95.4	141.1	45.4	376.2	272.9
Pb₃O₄ 3 wt. %	53.7	103	72.2	146.4	241.5	182.3
Pb₃O₄ 5 wt. %	42.5	49.2	66.3	15.28	500	195.4
Pb₃O₄ 7 wt. %	54.4	61.8	391.97	183.1	194.9	454.6

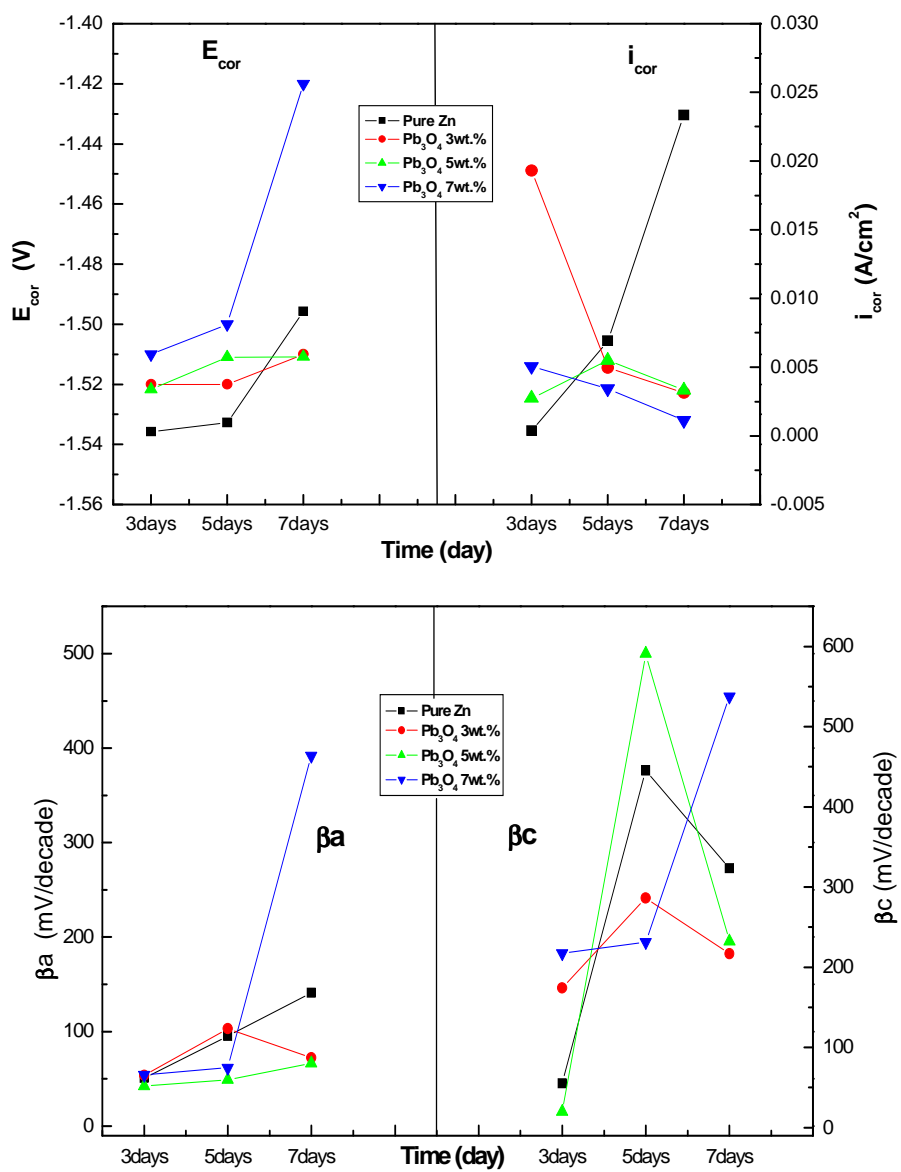


Fig. 4.7 Variation of polarization properties as a function of submerged days.

4.3.3 충방전 가속 사이클 실험

Pb_3O_4 의 첨가량에 따른 내식성의 향상과 함께 충전시의 전압 상승과 방전시의 전압하강에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다. 충방전 실험을 위하여 시험편을 침지한 후 초기 10 분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70 분간 방전하고 다시 10 분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10 분간 충전시키는 과정을 1회의 사이클로 하여 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다. Fig. 4.8은 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 충방전 사이클 실험 과정에서 구한 충전 및 방전 전류와 이때의 전압 변화를 나타내고 있다. 순수한 아연 전극의 경우 충방전 사이클이 증가될수록 방전시의 전압 강하가 뚜렷하여 3사이클 이후부터는 방전 전압이 거의 1.5 V이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 무부하 상태와 충전시에도 점차 무부하 전압과 충전 전압은 사이클 횟수가 증가할수록 하강하는 경향을 알 수 있었다. 그러나 Pb_3O_4 가 혼입된 전극들이 경우 사이클 횟수에 따른 전압 강하의 폭이 상대적으로 매우 작다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4.9는 5A의 전류로 70분간 1회째 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고있다. 그림에서 알 수 있듯이 순수한 아연 전극의 경우 1.55 V 정도의 가장 높은 방전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 순수 아연전극의 경우 부식전위가 낮으므로 초기의 양극과 음극의 전위차가 크기 때문으로 사료된다. 그리고 Fig. 4.10 ~ 4.13은 2회에서 5회까지의 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 순수한 아연 전극의 경우 2, 3, 4, 5회째의 방전 사이클에서 Pb_3O_4 가 혼입된 전극들 보다 비교적 높은 전압을 유지하고 있으나 1회째의 방전 전압보다 상당히 하강하였음을 알 수 있다. 그러나 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 방전 전압이 1회에서 5회까지의 사이클에서 방전 전압이 약 1.58 V 정도로 사이클 횟수에 따른 변화치가 거의 없었다.

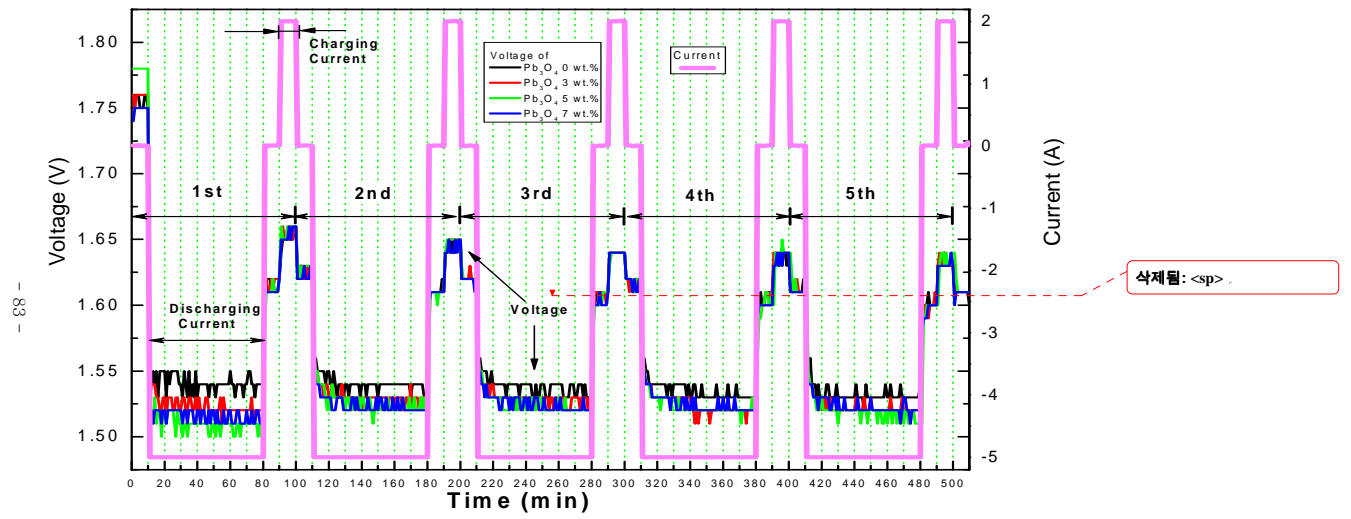


Fig. 4.8 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of Zn electro

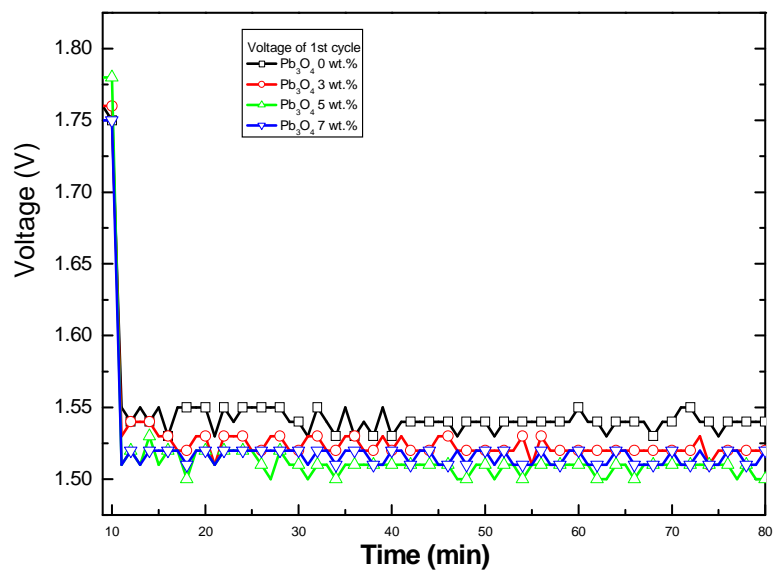


Fig. 4.9 Variation of discharge voltage of the 1st cycle.

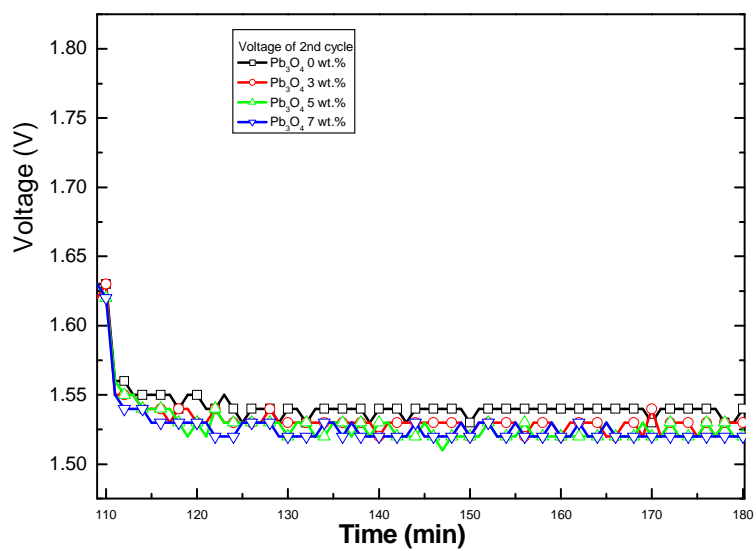


Fig. 4.10 Variation of discharge voltage of the 2nd cycle.

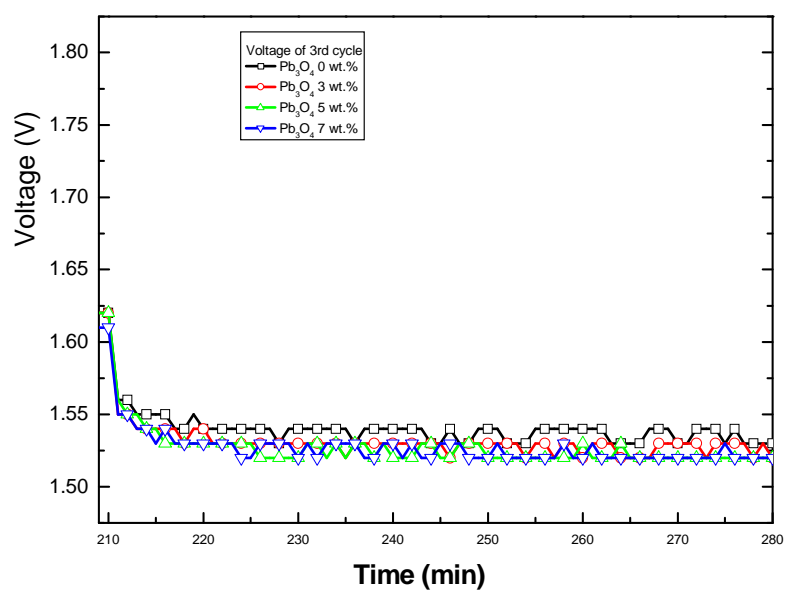


Fig. 4.11 Variation of discharge voltage of the 3rd cycle.

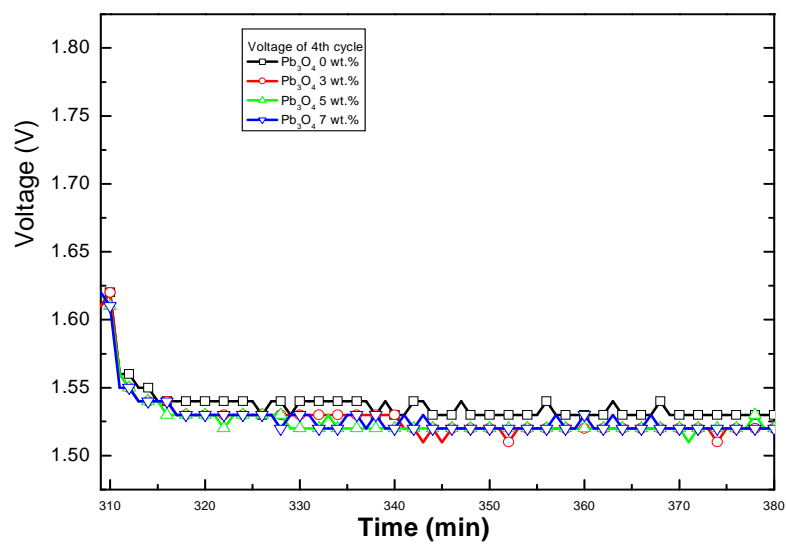


Fig. 4.12 Variation of discharge voltage of the 4th cycle.

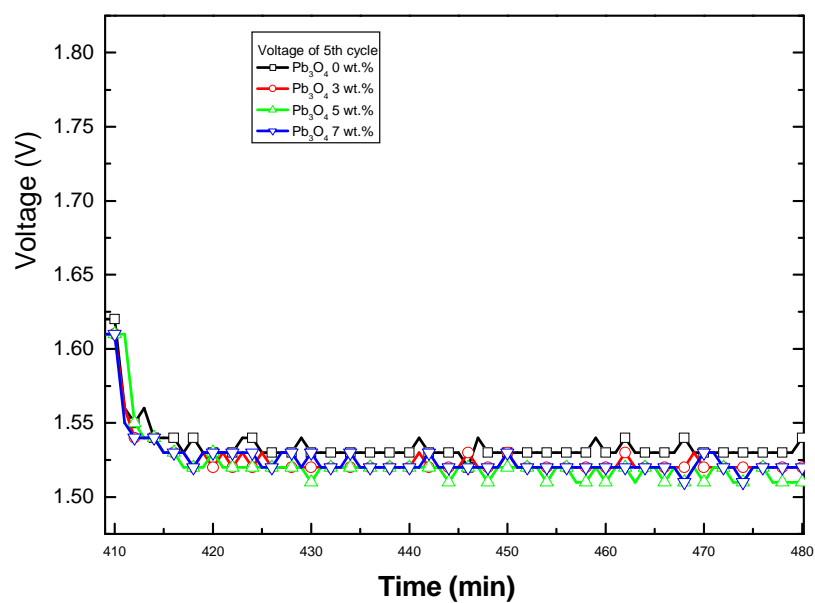


Fig. 4.13 Variation of discharge voltage of the 5th cycle.

한편 Fig. 4.14 ~ Fig. 4. 18은 2 A의 전류로 10분간 충전하였을 경우의 1 사이클에서 5 사이클의 충전 전압의 변화이다. 순수한 아연 전극과 Pb_3O_4 가 혼입된 경우 전체 사이클에서 순수 아연 전극의 충전 전압값 보다 약간 높은 전압값을 나타내고 있으나 그 차이가 극히 적었다.

Fig. 4.19 ~ Fig. 4.23은 방전후 충전까지 무부하 상태의 휴지기의 회복 전압의 변화이다. 1 ~ 5 사이클에 이르기 까지 순수 아연 전극과 Pb_3O_4 혼입된 아연 전극의 회복 전압값은 큰 차이를 보이지 않았다.

전반적으로 충방전 가속 수명 시험에서 순수한 아연 전극의 경우 방전 사이클의 진행에 따라 방전 전압값은 큰 폭으로 하강하였으나 Pb_3O_4 가 혼입된 경우 방전, 충전 그리고 회복 전위값 모두 1회에서 5회까지의 사이클에 이르기까지 큰 변화없이 매우 안정적인 값은 나타내었다. 5회까지의 사이클에서 경우 가장 높은 충전 전압을 보여주고 있으며 citrate 첨가의 경우가 가장 낮은 전압을 나타내고 있다.

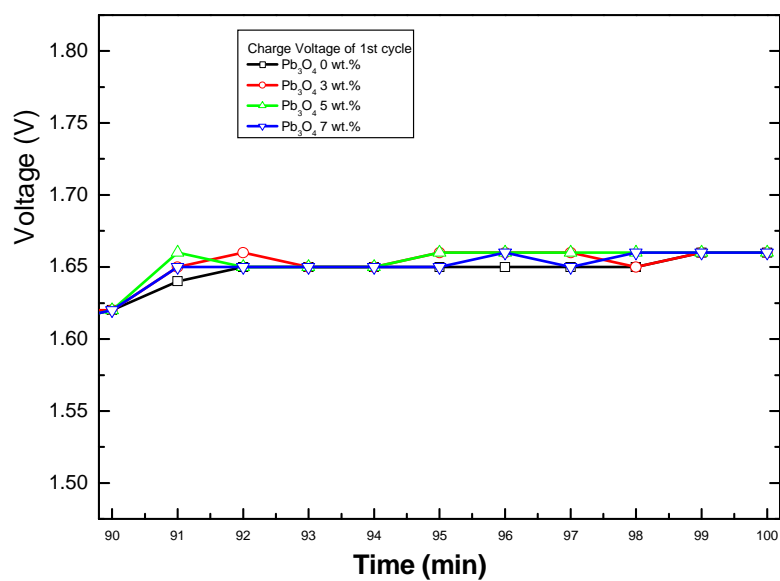


Fig. 4.14 Variation of charge voltage of the 1st cycle.

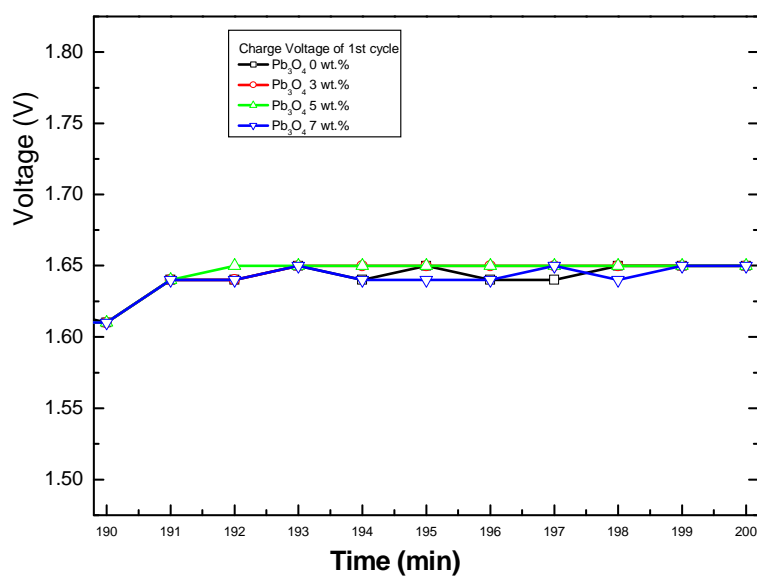


Fig. 4.15 Variation of charge voltage of the 2nd cycle.

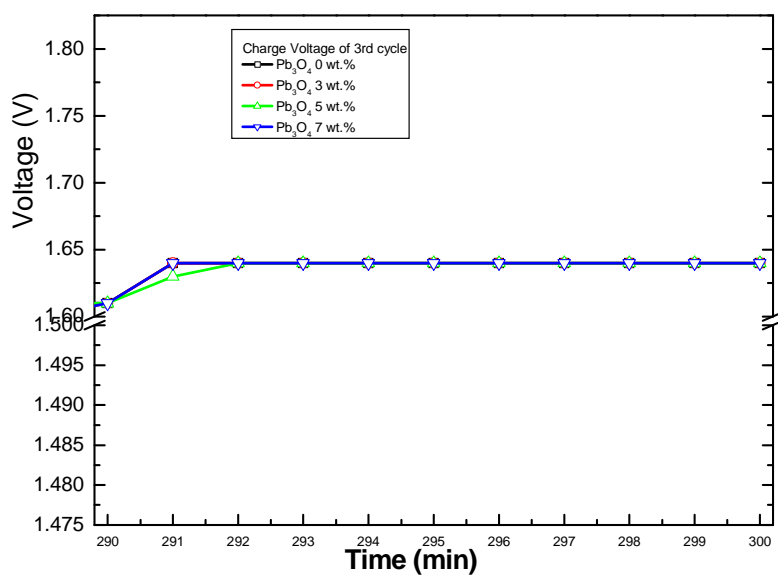


Fig. 4.16 Variation of charge voltage of the 3rd cycle.

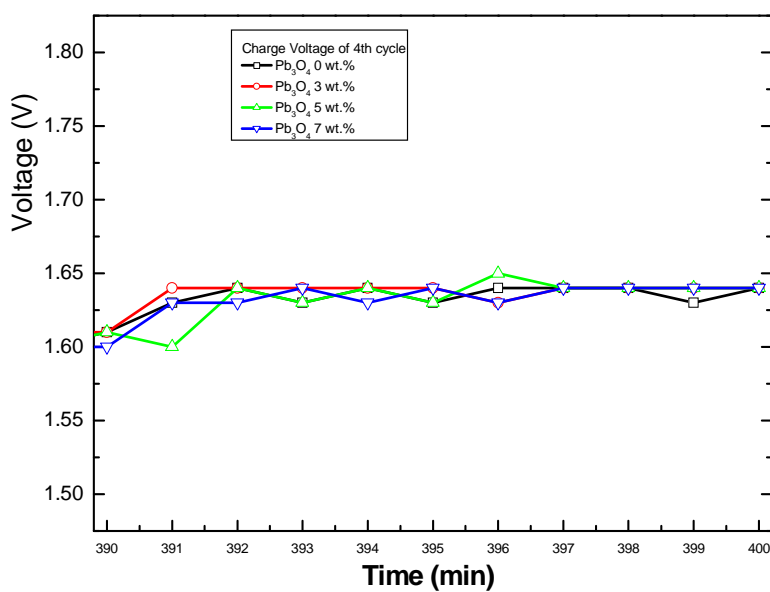


Fig. 4.17 Variation of charge voltage of the 4th cycle.

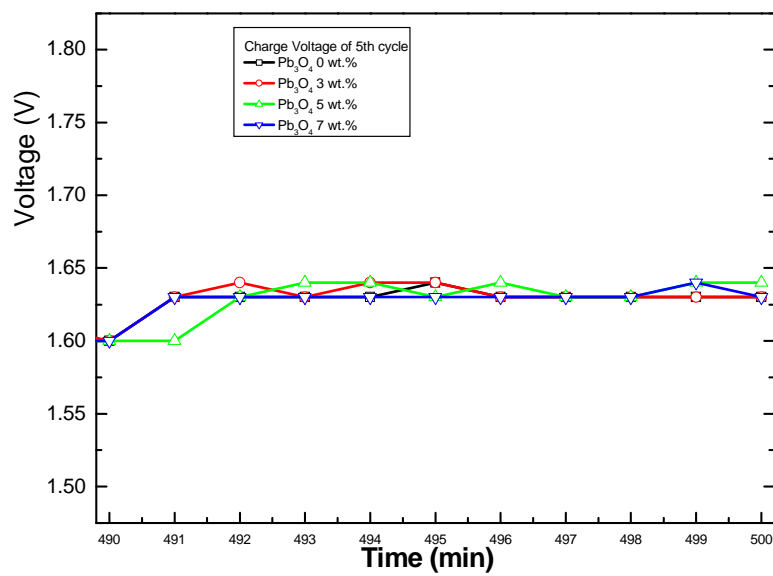


Fig. 4.18 Variation of charge voltage of the 5th cycle.

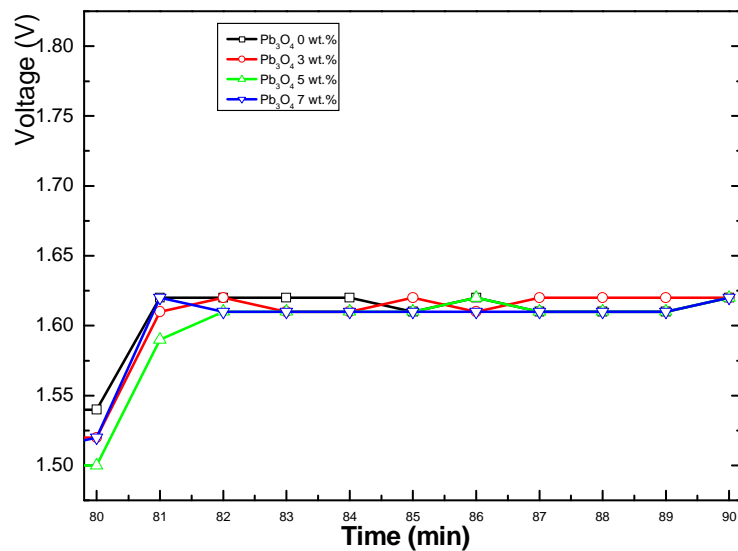


Fig. 4.19 Variation of the voltage of the 1st cycle under no load after discharge.

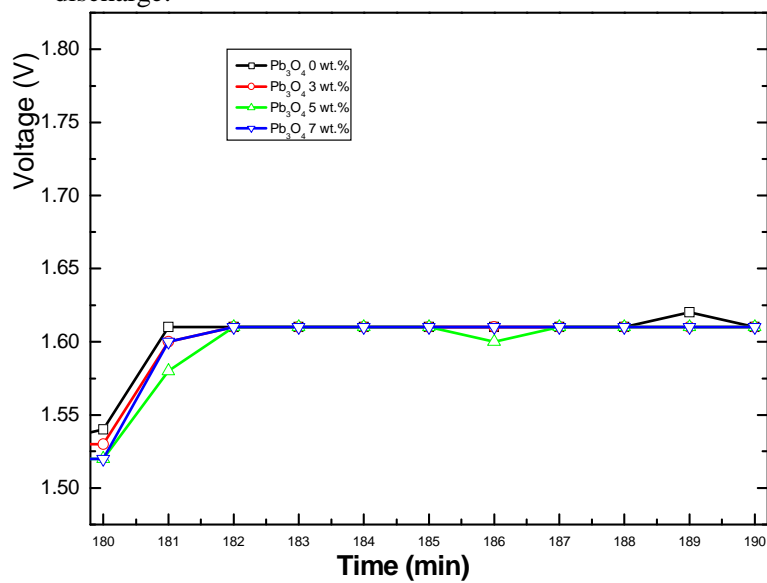


Fig. 4.20 Variation of the voltage of the 2nd cycle under no load after discharge.

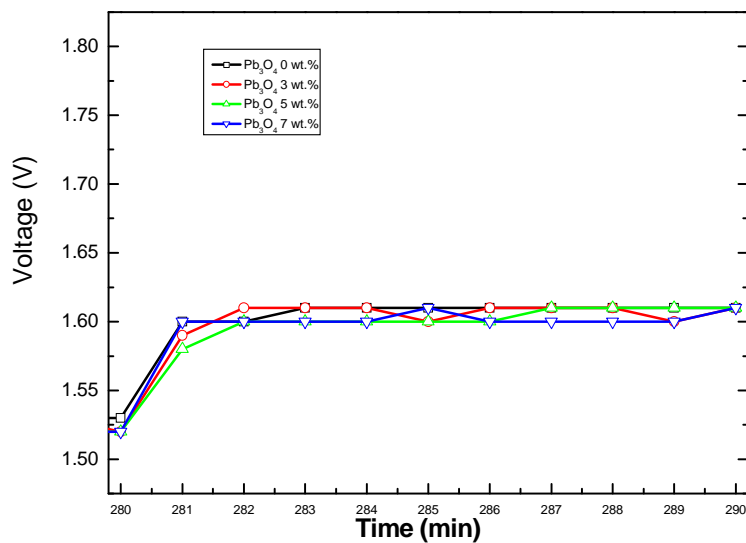


Fig. 4.21 Variation of the voltage of the 3rd cycle under no load after discharge.

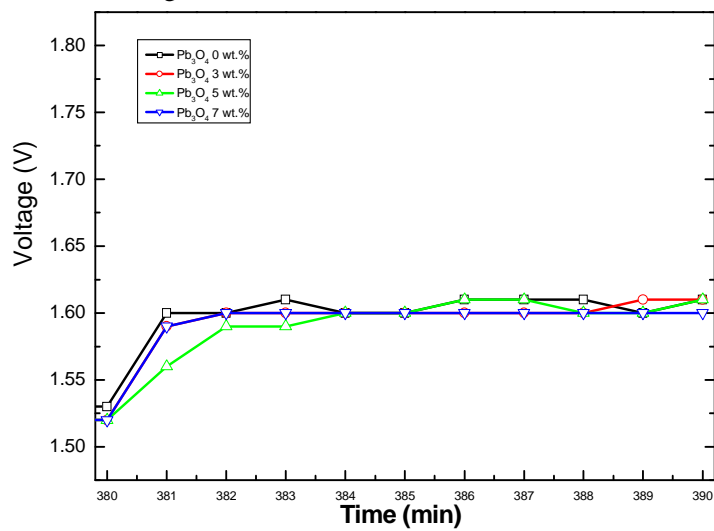


Fig. 4.22 Variation of the voltage of the 4th cycle under no load after discharge.

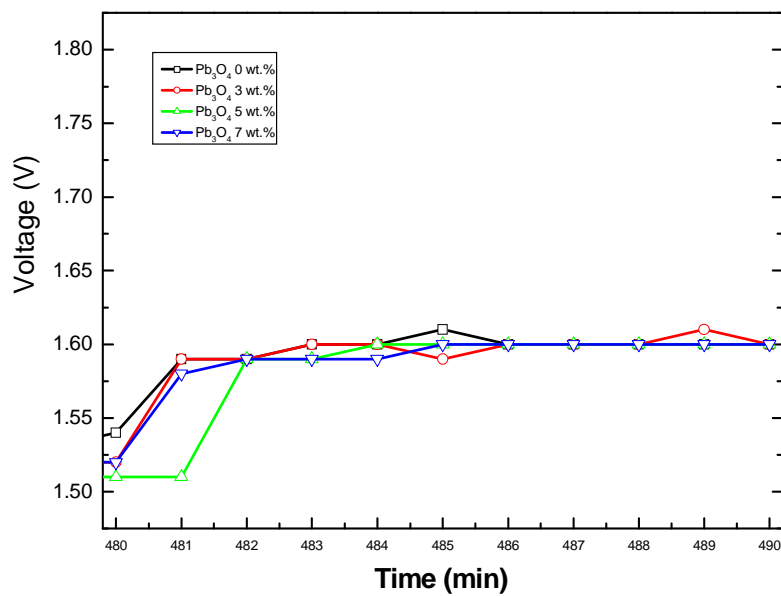


Fig. 4.23 Variation of the voltage of the 5th cycle under no load after discharge.

4.3.4 Morphology 관찰 및 분석

Fig. 4. 24 ~ Fig. 4.26은 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 40 wt.% KOH 전해질 용액 속에 무부하 상태로 3, 5, 7일간 침지한 후 건조한 다음 350배로 확대하여 구한 전극 표면의 SEM 사진이다.

Pb_3O_4 가 첨가된 전극들의 경우 첨가되지 않은 순수한 아연 전극의 표면과 비교하여 비교적 표면의 결정입자가 작으며 침식 정도가 작다는 것을 알 수 있다. 그리고 순수 아연 전극의 경우 표면에 많은 미세 기공이 존재하여 치밀하지 않음을 보여주는데 이것은 전지의 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능을 저하시키는 요인으로 작용하는 것으로 사료된다.

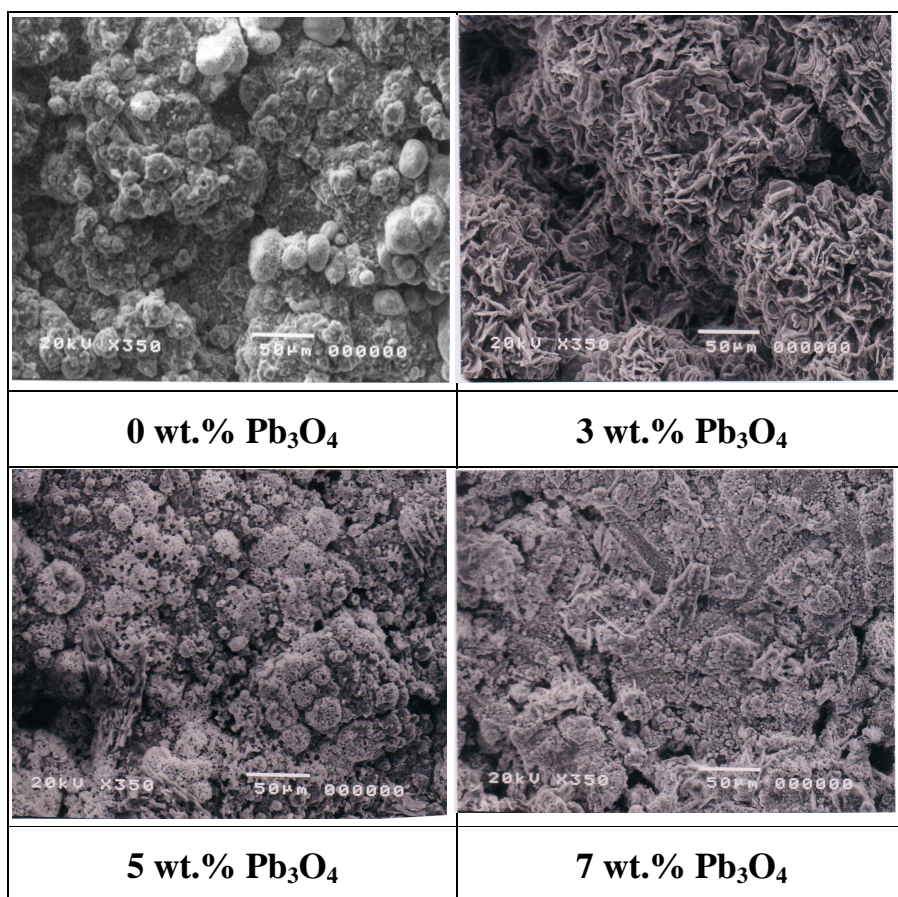


Fig. 4.24 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with and without Pb₃O₄ after 3days submerged.

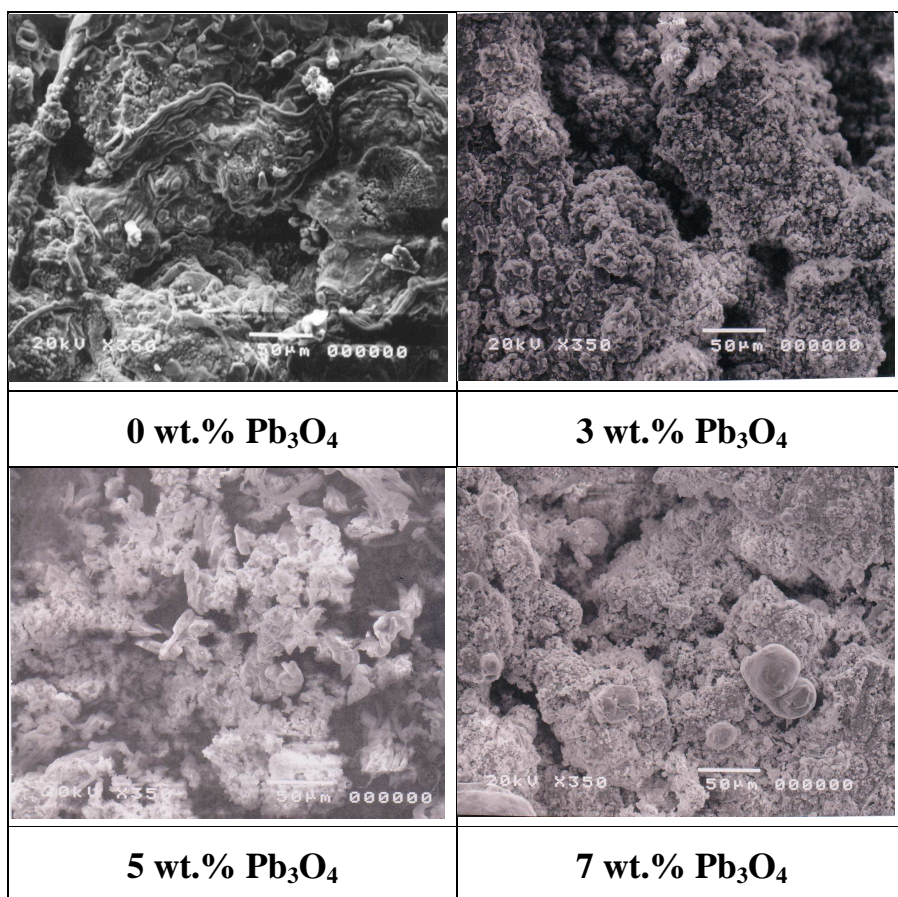


Fig. 4.25 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with and without Pb₃O₄ after 5days submerged.

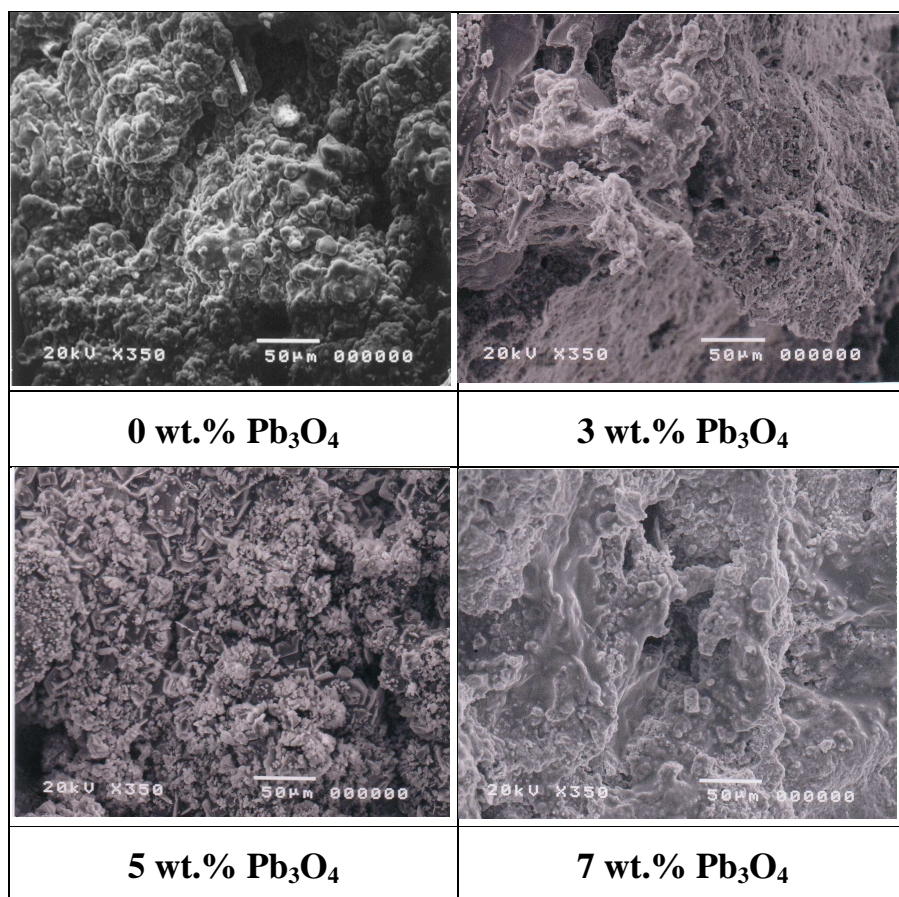


Fig. 4.26 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with and without Pb₃O₄ after 7days submerged.

4.4 결 론

지금까지 40 wt.% KOH 전해질 용액속에 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 분극 특성과 Tafel 분석, 충방전 특성 및 표면의 SEM 사진을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 부식 전위값은 순수한 아연 전극보다 상대적으로 다소 높은 값을 나타내었으나 전위값의 차이가 크지 않았다.
- 2) 3, 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비해 침지 일수가 경과하여도 부식전위가 안정적이었으며 부식 전류밀도 또한 안정적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 침지 일수가 지남에 따라 부식전류밀도가 낮아졌으나 침지 7일째에 부식전위가 3일째의 부식전위값보다 90 mV정도 상승하였다.
- 4) 충방전 사이클 실험에서 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 충방전 전압의 변화폭이 거의 없었다.
- 5) SEM 사진의 고찰결과 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극 표면의 결정입자가 침지 일수가 증가하여도 표면입자의 침식 정도가 순수 아연 전극의 경우보다 작았으며 표면 상태 역시 상대적으로 치밀함을 보여주었다.
- 6) 본 실험의 결과 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 특히 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 내식성 뿐만 아니라 전지의 안정성 측면에서도 뛰어났다.

5. 아연/산화은 2차 전지에서 Pb_3O_4 가 첨가된 아연 전극에 미치는 전해질 첨가제의 영향

5.1 서 론

제 3장에서는 전해질 첨가제로서 Pb_3O_4 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate, 및 gluconate를 첨가하여 내식성과 충·방전 특성에 미치는 효과에 대하여 고찰하였으며 제 4장에서는 아연 전극에 Pb_3O_4 를 혼입하였을 경우 내식성과 충·방전 성능 개선을 위한 최적의 Pb_3O_4 적정량에 대하여 연구 고찰하였다. 그 결과 Pb_3O_4 의 경우 5 wt.%의 혼입량이 아연 전극의 내식성 향상에 효과적일 뿐만 아니라 전지의 충·방전 성능 개선에도 상대적으로 안정적이며 효과적이라는 실험 결과를 확인하였다.

따라서 제 5장에서는 5 wt.%의 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 다시 고농도의 40% KOH 전해질 용액에 4가지 종류의 첨가제 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²⁰⁾, Citrate²¹⁾, Tartrate²²⁾, 및 Gluconate²³⁾]를 각각 첨가한 상태에서 부식전위의 시간적 변화와 동전위분극 실험(Potentiodynamic Polarization Test)등을 통한 전기화학적 거동을 고찰하고, 충·방전 가속 수명시험, 순환전류전압 분석법(cyclic Voltammetry) 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진 분석 등을 통하여 첨가제의 복합적인 상승 효과와 아연 전극의 성능을 향상시킬 수 있는 최적 조건에 대하여 고찰하여 보았다.

5.2 실험 방법

5.2.1 아연극의 제작

아연 전극은 전도성이 좋은 은사망을 지지체로 하여 은 탭을 용접하여 접촉단자로 하였고 분말 상태의 ZnO에 Pb_3O_4 5 wt.%를 첨가하여 은사 망에 소결하여 제작하였다. ZnO 분말은 Aldrich Chemical Company, U.S.A. 의 순도 99.9%의 제품으로 소결하기 전 탈탄소 공정을 거쳤다.

부식전위와 동전위 분극 실험용 시험편은 아연전극을 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 의 면적으로 절단한 다음 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 의 작용 면적을 제외한 나머지는 에폭시 도포를 하여 절연시켜 제작하였으며 Fig. 5.1에 제작공정의 흐름도를 보였다.

5.2.2 전해액과 첨가제의 조성

본 실험에 사용된 전해질 용액은 증류수를 사용하여 만든 40 wt.%의 KOH로 하였다. 그리고 전극에 첨가된 최적의 Pb_3O_4 의 양은 5 wt.%로 하였으며 첨가제는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate 및 gluconate는 모두 일급시약을 사용하였다. 그리고 Table 5.1은 본 실험에 사용된 전해액 첨가제의 조성 과 종류를 나타내고 있다.

5.2.3 실험 방법 및 실험 장치

상기한 6종류의 전해액에 준비된 아연시험편을 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정하였으며, 측정 전위계는 John Fluke MFG. Co., Inc. U.S.A. 의 Fluke 97을 사용하였다.

첨가제가 아연 전극의 부식성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 동전위분극실험을 행하였다. 이 경우, 대극으로는 백금 전극을 사용 하였고, 기준전극은 고농도의 알칼리 용액에서 안정한 Hg/HgO 전극을 자체 제작하여 사용하였으며, 분극 조건은 $V_{\text{initial}} = -0.5\text{ V}$, $V_{\text{final}} = +1.5\text{ V}$, scan rate = 1 mV/sec 그리고 delay time = 3,000 sec로 하였다.

순환전류전압분석법의 측정은 작용 전극의 면적을 0.25 cm^2 로 하였으며 주사 속도는 100 mV/sec 및 측정 전위 영역은 부식전위 기준으로 상한 $+1.2\text{ V}$, 하한 -0.3 V 로 하였다. 측정 장치는 Gamry Instruments, Inc. U.K.의 PHE 200으로 하였다.

충방전 사이클 시험은 일본 Hokuto Denko 사의 HJ 2010 Charge/Discharge Unit를 사용하였으며, IBM PC를 사용하여 자체 제작한 프로그램으로 충방전 전류와 전압의 변화에 대한 자료를 수집하고 분석하였다. 시험 셀을 항온조에 침지하여 용액의 온도를 $25\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다.

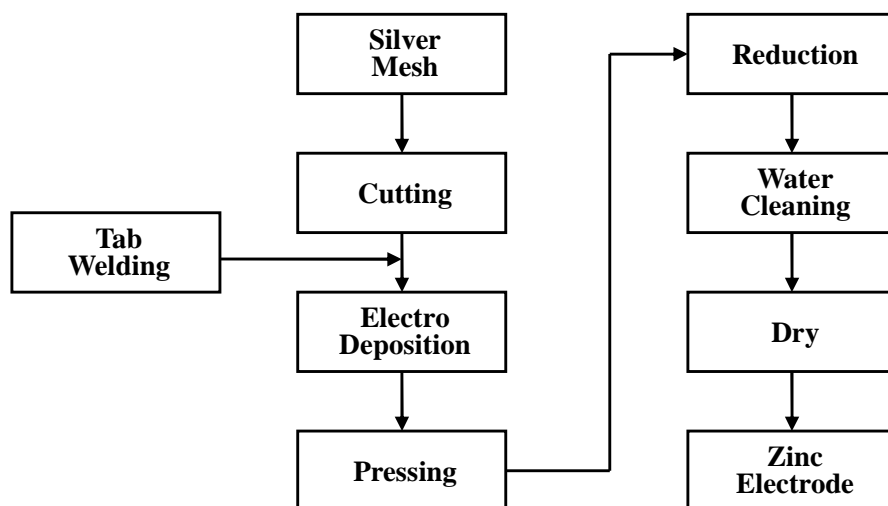


Fig. 5.1 Process of manufacturing of Zn plate.

Table 5.1 The electrodes and experimental solution with some kinds of additives.

	The quantity and kinds of additives
1	Zn Electrode + No Additive
2	Zn Electrode with Pb_3O_4 5 wt.% + No Additive
3	Zn Electrode with Pb_3O_4 5 wt.% + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.4 wt. %
4	Zn Electrode with Pb_3O_4 5 wt.% + Citrate 0.025 M
5	Zn Electrode with Pb_3O_4 5 wt.% + Tartrate 0.025 M
6	Zn Electrode with Pb_3O_4 5 wt.% + Gluconate 0.025 M

5.3 실험 결과 및 고찰

5.3.1 부식전위 측정

일반적으로 전지는 안정적인 기전력을 유지하는 것이 중요하다. Pb_3O_4 는 아연 전극의 부식을 억제하여 아연 전극의 용해도를 낮추는 기능을 가진 것으로 알려져 있으나 지나치게 많은 양이 첨가되면 전지의 기전력에 악영향을 미칠 수 있으므로 예비실험으로 결과를 구한바 Pb_3O_4 5 wt.%가 최적량이 되었다. 따라서 40 wt.%의 KOH 전해액에 Pb_3O_4 를 첨가하지 않은 순수 아연 전극과 Pb_3O_4 5 wt.%를 첨가한 전극을 전지의 충방전 성능을 향상시키는데 도움이 되는 것으로 알려진 4 가지 종류의 첨가제 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate¹³⁾, tartrate¹⁴⁾, 및 gluconate¹⁵⁾]를 각각 첨가하여 조성된 전해질 용액과 첨가하지 않은 용액에 아연 전극을 침지시켜 21일간 부식전위의 변화를 측정하였다^{12~15)}.

Fig. 5.2는 첨가제가 아연 전극의 기전력에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Table 1에 나타난 6가지 종류의 아연 전극을 40 wt.% KOH 전해질 용액에 침지시켜 21일간 부식 전위의 변화를 측정한 결과이다. Fig. 5.2에서 알 수 있듯이 순수한 아연 전극의 경우가 가장 낮은 부식전위 값을 나타내었다. 그리고 첨가제를 첨가한 경우 아연 전극의 부식전위 값이 약간 높게 나타났으며 5 wt.%의 Pb_3O_4 만을 첨가한 전극의 경우가 가장 높은 부식 전위값을 나타내었다.

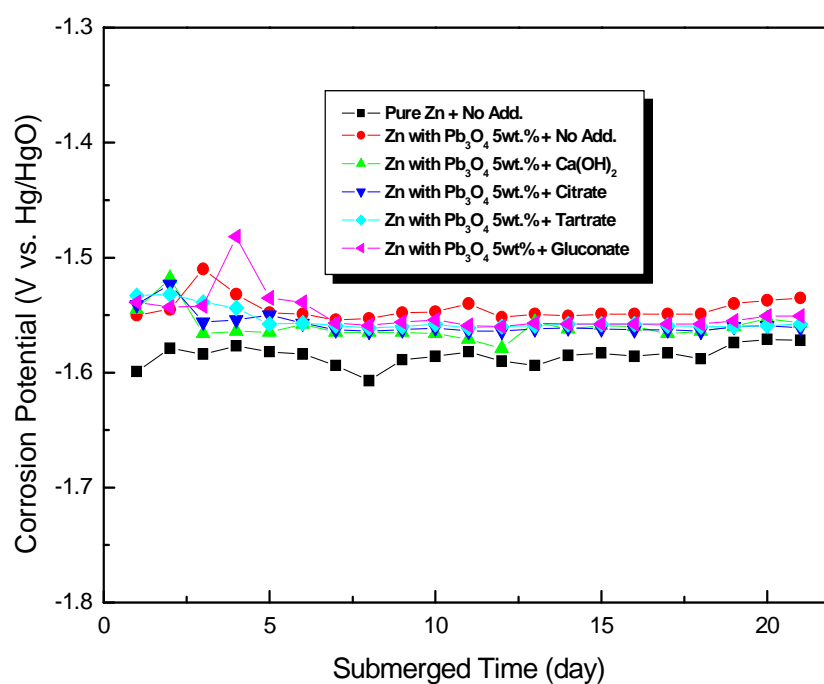


Fig. 5.2 Variation of corrosion potential for Zn electrode submerged in 40 wt.% KOH solution with additives for 21 days.

5.3.2 분극 곡선의 고찰

Fig. 5.3 은 Pb_3O_4 를 첨가하지 않고 제작한 순수아연전극 그리고 Pb_3O_4 5 wt.%를 첨가하여 제작한 아연 전극을 4 가지 종류의 첨가제를 첨가한 40 wt.% KOH 용액에서 3 일간 침지한 후 측정한 분극 곡선이다. Fig. 5.3 에서 알 수 있듯이 Pb_3O_4 를 5 wt.% 첨가하여 제작한 아연 전극의 경우 첨가제를 첨가한 경우에 비해서 일정 양극 전류밀도에서의 양분극 전위가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 예를 들면 분극 곡선상의 10^{-2} mA/cm^2 에서 무첨가의 경우 약 -1400 mV의 분극전위를 나타내고 있으며 tartrate 첨가의 경우 -1480 mV 그리고 나머지 다른 첨가제의 경우 -1,490 mV 이하의 분극 전위를 보여주고 있다. 따라서 5 wt.% Pb_3O_4 를 첨가하여 제작한 아연 전극은 첨가제를 첨가한 경우에 비해서 분극 저항이 크므로 내식성이 높음을 알 수 있다.

Table 5.2는 Fig. 5.3의 침지 3일 후의 분극 곡선과 침지 5일 및 7일 후의 분극 곡선에서 Gamry Instrument, Inc. U.K 사의 Echem analyst 프로그램을 사용하여 Tafel 외삽법으로 분석하여 얻어진 부식전위, 부식전류밀도 그리고 양극 및 음극 분극 곡선의 기울기 등을 정리한 것이다. 그리고 Table 5.2의 결과를 다시 Fig. 5.4에 나타내었다.

Table 5.2와 Fig. 5.4에서 알 수 있듯이 부식전위는 순수한 아연 전극의 경우 시간이 경과하면서 상승하였으나 첨가제가 들어간 경우 거의 안정적인 값을 보여 주었다. 특히 tartrate의 경우 침지 3일 5일 그리고 7일째의 부식전위값의 변화가 거의 없었다. 순수한 아연전극의 경우 3일째에는 가장 낮은 부식전위값을 보여주었으나 침지 7일이 경과한 후 그 값은 역으로 가장 높은 전위값을 나타내었다. 또한 첨가제를 첨가한 경우 침지 7일 후의 부식전위는 다소 높아지는 경향이 있음을 알 수 있었다. 한편 순수한 아연 전극의 경우 침지 일수의 증가에 따라 부식전류밀도가 증가하는 경향이 있었으며 침지 7일 후에 가장 높은 부식전류밀도를 나타내었고 gluconate가 첨가된 전해질에서 실험한 경우 실험 5일 째에 부

식 전류밀도값이 급격하게 높아졌으나 실험 7일째에는 그 값이 다시 낮아졌으며 tartrate를 첨가한 경우 침지 7일째에 가장 낮은 전류밀도값을 나타내었다. 또한 양극 분극 곡선의 기울기 β_a 및 음극 분극 곡선의 기울기 β_c 의 경우에도 Pb_3O_4 가 첨가된 아연 전극을 $Ca(OH)_2$ 가 첨가된 전해질에서 실험한 경우 침지 5일 째에 매우 높은 기울기 값을 보였고 순수 아연 전극의 경우 β_a 의 값이 계속 높아졌다. 그리고 다른 첨가제의 경우에도 양극 분극의 기울기 값의 변화 폭이 컸으나 tartrate 첨가의 경우 변화폭이 거의 없었다. 결국 4 종류의 첨가제 중에서 tartrate를 첨가한 경우 침지 일수의 증가에 따른 부식전류밀도가 점차적으로 감소하여 매우 안정된 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 특히 tartrate 첨가제는 다른 첨가제에 비해서 침지 일수의 증가에 관계없이 양분극과 음분극의 기울기 값도 비교적 안정적인 경향을 나타내었다. 따라서 tartrate의 첨가는 아연 극의 내식성 향상과 함께 충방전 시의 성능 개선에 도움이 될 수 있다고 사료된다.

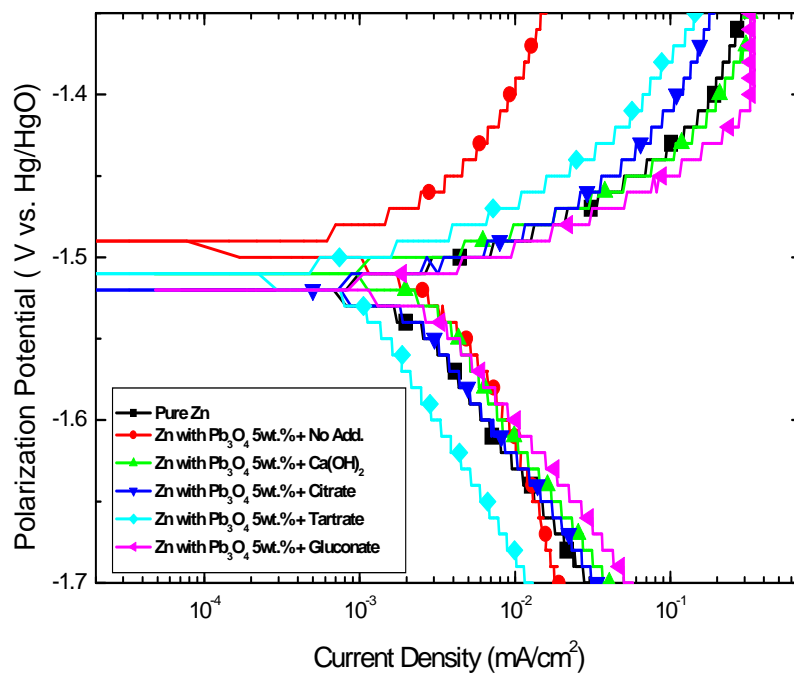


Fig. 5.3 Polarization curves of Zn electrode in 40 wt.% KOH solution with some additives after 3days submerged.

Table 5.2 Experimental data obtained by potentiodynamic polarization test with Tafel analyses in 40 wt.% KOH solution with and without additives.

	E_{cor} (V)			i_{cor} (A/cm ²)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	-1.5358	-1.5328	-1.4957	3.550E-04	6.903 E-03	2.332 E-02
Pb₃O₄ 5wt.%	-1.5217	-1.5111	-1.5109	1.97 E-03	3.460 E-03	3.41 E-03
Pb₃O₄ 5wt.% + Ca(OH)₂	-1.5109	-1.5307	-1.5104	2.74 E-03	5.550 E-03	3.33 E-03
Pb₃O₄ 5wt.% + Citrate	-1.5215	-1.5212	-1.5109	1.42 E-03	4.6 E-03	3.31 E-03
Pb₃O₄ 5wt.% + Tartrate	-1.5113	-1.5108	-1.5107	0.8 E-03	4.28 E-03	2.32 E-03
Pb₃O₄ 5wt.% + Gluconate	-1.5100	-1.4803	-1.5102	2.65 E-03	1.74 E-02	4.47 E-03
	β_a (mV/decade)			β_c (mV/decade)		
	3days	5days	7days	3days	5days	7days
Pure Zn	50.8	95.4	141.4	45.4	376.2	272.9
Pb₃O₄ 5wt.%	42.5	49.20	66.3	15.28	500	195.4
Pb₃O₄ 5wt.% + Ca(OH)₂	46.7	711.00	49.4	172.9	600	147.3
Pb₃O₄ 5wt.% + Citate	48.1	64.8	44.9	132.4	180.9	185
Pb₃O₄ 5wt.% + Tartrate	49.3	57.7	51.5	166.3	137.3	148.4
Pb₃O₄ 5wt.% + Gluconate	42.4	98.5	31.9	137.7	263.2	177.8

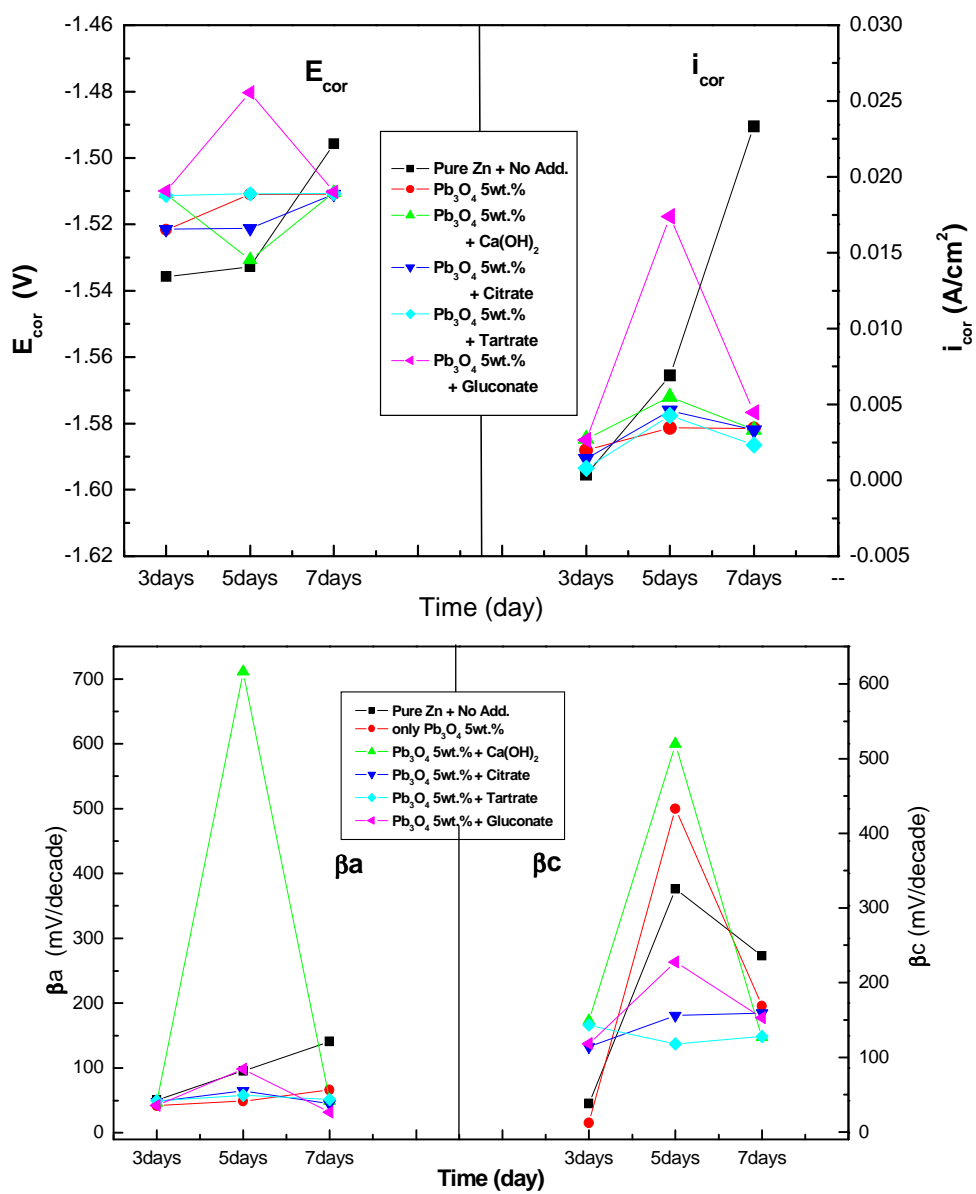


Fig. 5.4 Variation of polarization properties as a function of submerged days.

5.3.3 순환전류전압곡선(Cyclic voltammetry)의 고찰

분극 곡선과 병행한 순환전류전압(cyclic voltammetry) 실험을 통하여 첨가제의 영향에 따라 순환전류전압 곡선이 변화하고 이들 곡선의 형상과 전위-pH도(Pourbaix Diagram)를 참고하여 방전시의 산화와 충전시의 환원에 따른 화학 반응 등을 고찰할 수 있으며 더욱이 충방전 성능에 미치는 첨가제의 효과를 명확히 할 수 있다^{16,17)}.

Fig. 5.5 ~ Fig. 5.9 는 무첨가와 첨가제를 넣은 경우의 순환전류전압 곡선이다.

Fig. 5.8 는 tartrate를 첨가한 경우의 순환전류전압 곡선이다. 초기 사이클에서는 뚜렷한 활성태 한계 전류밀도를 나타내지 않으나 212 mA/cm^2 (i_cA)를 기점으로 점차 전류밀도가 감소하고 동시에 부동태 전류밀도도 감소하고 있음을 알 수 있으며 50번째 사이클에서는 약 162 mA/cm^2 (i_cA)의 한계전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 부동태 전류밀도는 사이클 횟수가 증가함에 따라 점차 감소하여 50번째 사이클에서 20 mA/cm^2 의 값을 나타내며 비교적 안정된 값을 유지하였다. 한편 그림에서 알 수 있듯이 첫 번째와 50 번째 사이클에서 양분극 전위 -200 mV 를 기점으로 하강하는 곡선에서 한결같이 -700 mV 에서 환원 전류밀도가 나타나기 시작하였고 환원전류(i_{cC})의 최대치는 첫 번째 사이클에서 -18 mA/cm^2 (i_{cC}), 50 번째 사이클에서 -22 mA/cm^2 (i_{cC})로 변화폭은 크지 않았다. 그리고 -1100 mV 에서 하강 곡선의 활성태 한계전류밀도가 다시 나타났으며 이들 값은 첫 번째 사이클에서 112 mA/cm^2 (i_{cA1}), 50 번째 사이클에서 120 mA/cm^2 (i_{cA1})의 값을 나타내었다.

한편 Fig. 5.8에서 전위와 전류의 변화에 따라 아연 전극의 표면에서 일어날 수 있는 화학 반응식을 다음과 같이 고찰하여 보았다. 즉 전위-pH도^{58,59)}에 의하면 활성태 영역에서는 $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO}_2^{-2} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$, $\text{Zn} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HZnO}_2^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ 의 산화반응이 일어날 수 있다고 사료된다. 그리고 양분극에 의해서 전위가 상승함에 따라 $\text{Zn} +$

$2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 의 반응이 일어나고 다시 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의해서 ZnO 의 산화막이 형성되어 점차 부동태화되는 것으로 사료된다⁶⁰⁾. 그리고 아연 전극의 전위가 더욱 높은 전위로 이행함에 따라 $\text{ZnO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ 및 $\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응이 일어나게 된다. 그리고 전술한 바와 같이 하강 곡선의 -700 mV 전위에서부터 환원 전류가 흐르기 시작하는데 이 때의 환원 전류는 $\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^-$ 의 반응에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 5.10은 각종 첨가제를 첨가한 경우 첫번째 사이클의 곡선이다. 무첨가의 경우가 가장 활성화 한계전류밀도가 크며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가가 가장 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가는 부동태 전류밀도가 가장 적은 값을 확실하게 나타내고 있음을 알 수 있다 그리고 환원전류는 gluconate 첨가가 가장 크며 다음이 tartrate로 나타났다. 하강 곡선상의 활성화 한계전류밀도는 citrate첨가가 가장 크며 gluconate 첨가가 가장 적은 값을 나타내었다.

Fig. 5.11은 50번째 사이클의 선도이다. 첨가제의 종류에 관계없이 활성화 한계전류밀도와 부동태 전류밀도 그리고 환원전류밀도 및 하강 곡선상의 활성화 한계전류밀도 등이 비교적 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 5.10, Fig. 5.11에서 구한 각종 전류밀도 값을 Table 5.3에 정리하였으며 이들 값중에서 i_{cA} 와 i_{cA1} 을 다시 Fig. 5.12에 나타내었다. Fig. 5.11 Fig.5.12 및 Table 5.3에서 알 수 있듯이 아연극은 활성화 한계 전류밀도를 넘어서면 부동태화되므로 방전한계전류밀도의 최대치는 활성화 한계전류밀도의 범위 내에 있어야 한다는 사실을 알 수 있으며 그리고 활성화 한계전류밀도를 넘어서면 산화막의 생성에 의해 부동태화되고 또한 하강 곡선에서는 이미 표면에 산화막이 형성되었기 때문에 일정전위

를 유지하기 위해서 환원 전류가 흐르며 동시에 활성태 한계전류밀도는 산화막의 생성에 의해서 감소하게 된다는 사실을 추측할 수 있다.

그리고 Fig. 5.12에서 알 수 있듯이 첫 번째 사이클에 비해서 50 번째 사이클의 경우 상승곡선상의 활성태 한계전류밀도(icA)가 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있으며 하강곡선상의 활성태 한계전류밀도 (icA1)는 첫 번째와 50 번째의 값의 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 tartaric 첨가의 경우 하강곡선상의 활성태 한계전류밀도(icA1)의 50 번째 값이 오히려 첫 번째 값보다 크다는 사실을 알 수 있었다. 또한 환원전류밀도 (icC) 역시 tartrate 첨가의 경우 다른 첨가제에 비해서 비교적 크며 환원 전류의 증가에 의해서 산화피막이 용이하게 환원되어 하강시의 활성태 한계전류밀도가 증가한다.

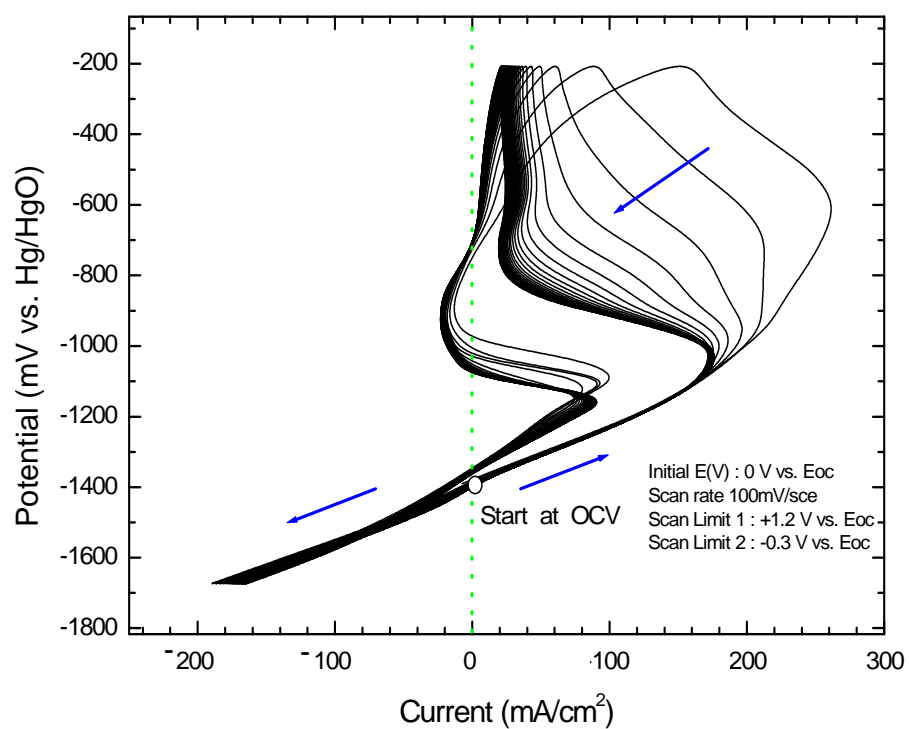


Fig. 5.5 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with no additive.

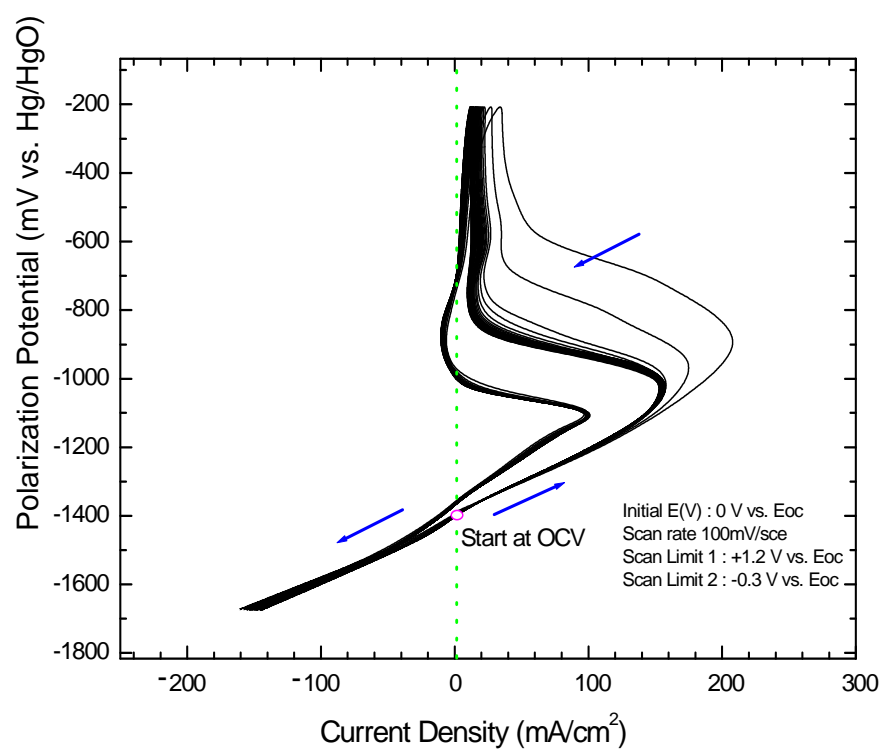


Fig. 5.6 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additive.

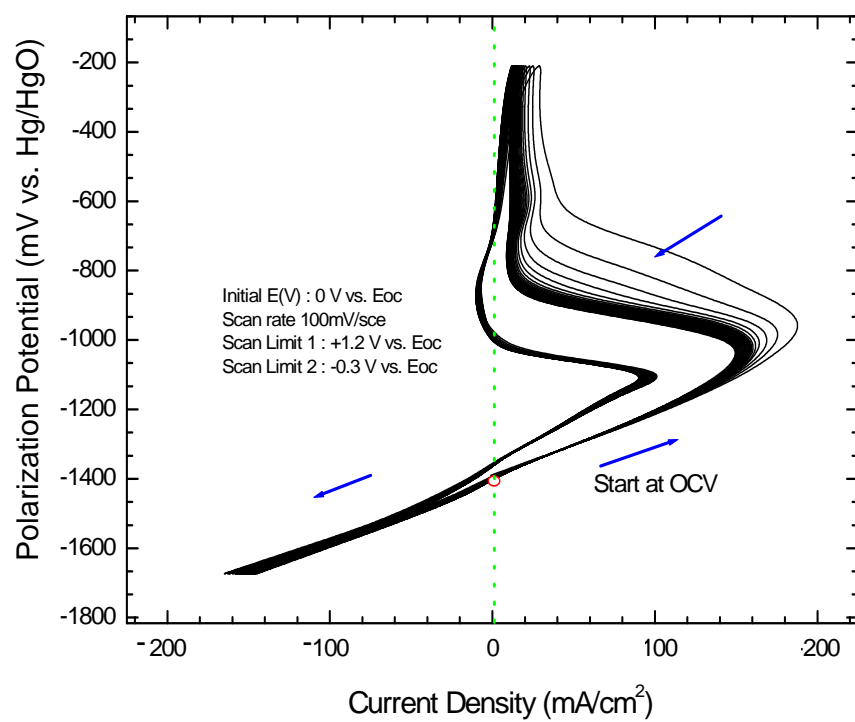


Fig. 5.7 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with citrate additive.

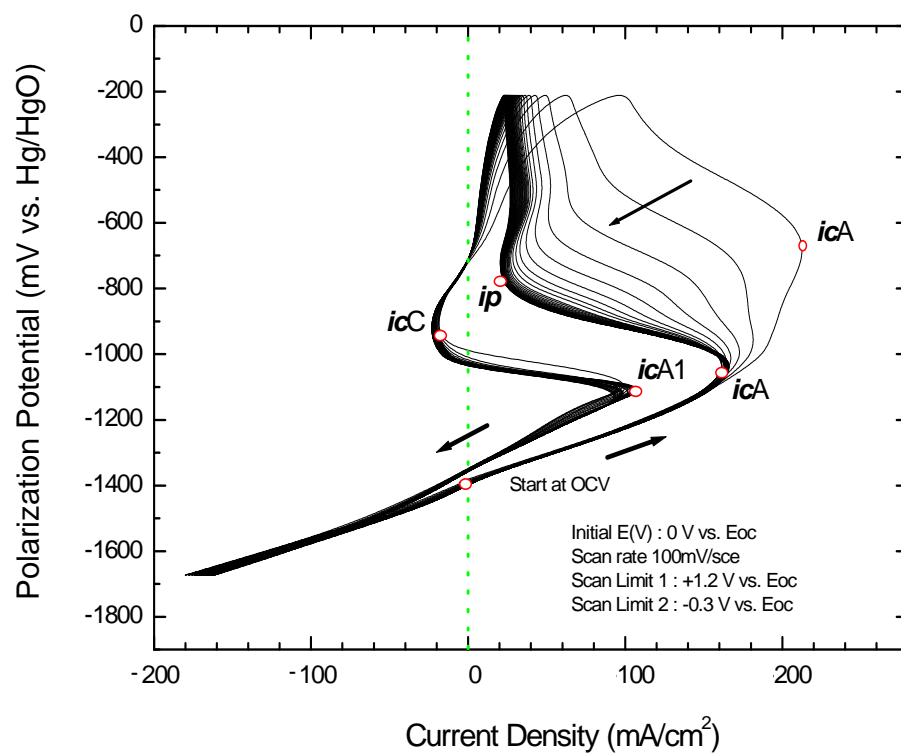


Fig. 5.8 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with tartrate additive.

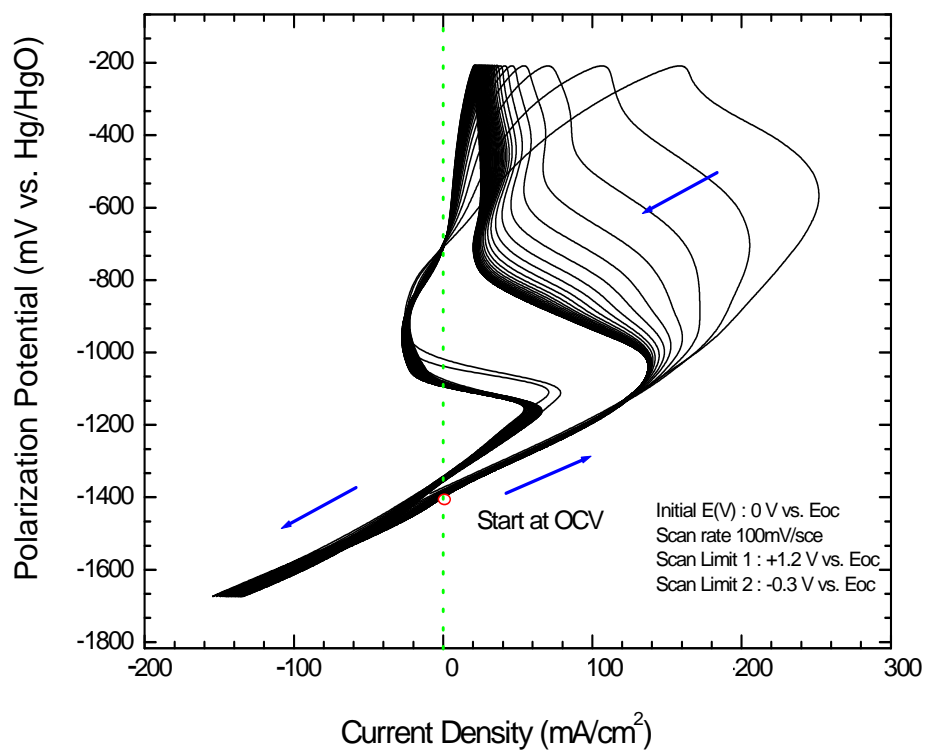


Fig. 5.9 Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb₃O₄ in 40 wt.% KOH solution with gluconate additive.

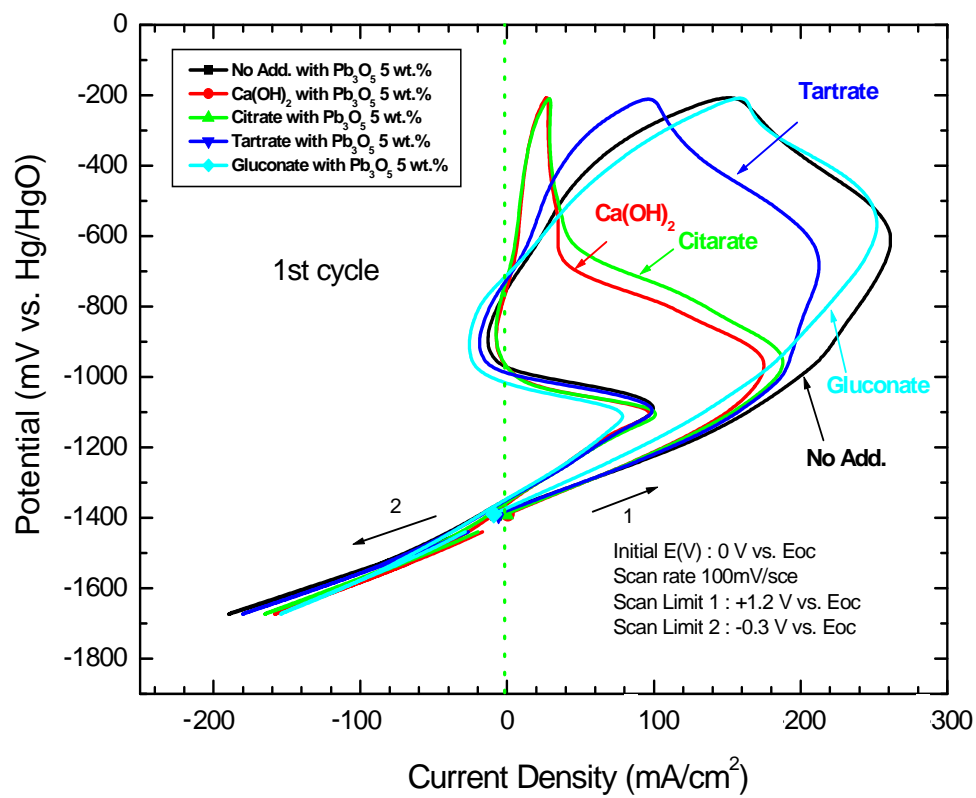


Fig. 5.10 The 1st cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with some additives.

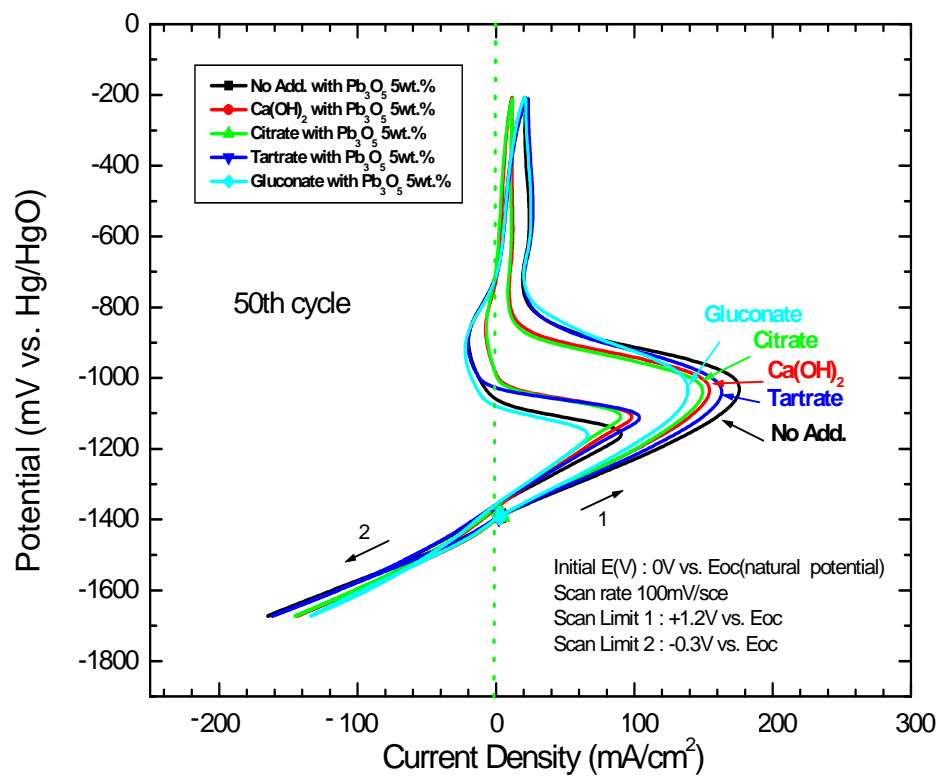


Fig. 5.11 50th Cyclic voltammograms of Zn electrode with Pb_3O_4 in 40 wt.% KOH solution with some additives.

Table 5.3 The data of polarization properties obtained by cyclic voltammograms.

Item Additives	i_{cA} (mA/cm ²)		i_{cA1} (mA/cm ²)	
	1st cycle	50th cycle	1st cycle	50th cycle
No Add.	261	175	113	101
Ca(OH) ₂	175	155	113	112
Citrate	190	150	114	102
Tartrate	212	162	112	120
Item Additives	I_p (mA/cm ²)		i_{cC} (mA/cm ²)	
	50th cycle		1st cycle	50th cycle
No Add.	18		-15	-21
Ca(OH) ₂	8		-9	-10
Citrate	7		-7	-10
Tartrate	20		-18	-22
Gluconate	20		-22	-29

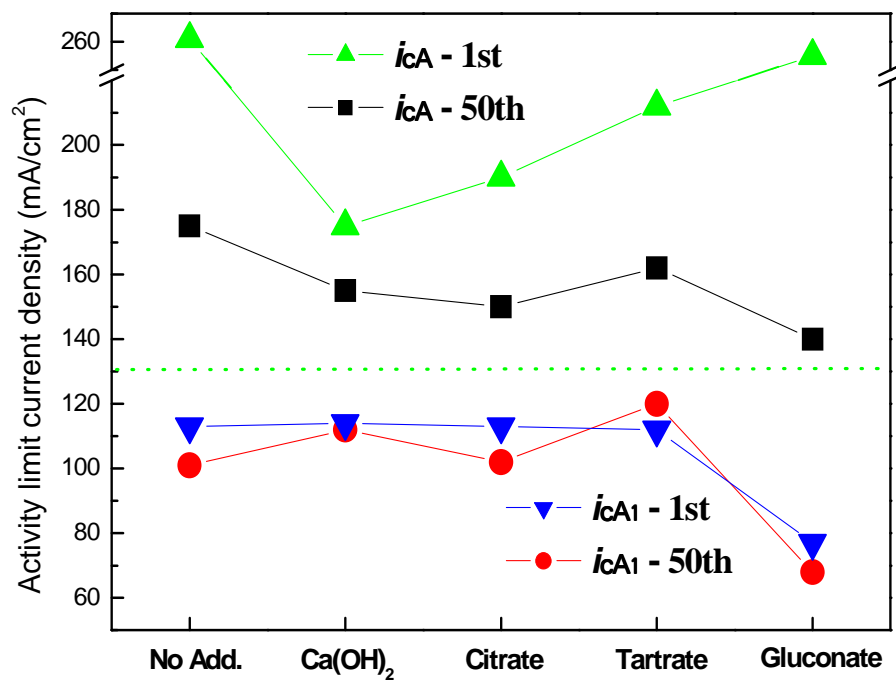


Fig. 5.12 Variation of active limit current density of 1st and 50th cycle of cyclic voltammograms.

5.3.4 충방전 가속 사이클 실험

첨가제가 내식성의 향상과 함께 충전시의 전압 상승과 방전시의 전압 하강에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다. 충방전 실험을 위하여 시험편을 침지한 후 초기 10분간 무부하 상태로 유지한 후 5 A의 방전 전류로 70분간 방전하고 다시 10분간 무부하 상태로 유지하고 다시 2 A의 충전 전류로 10분간 충전시키는 과정을 1회의 사이클로 하여 5회의 충방전 사이클 실험을 행하였다. Fig. 5.13는 아연 전극의 충방전 사이클 실험 과정에서 구한 충전 및 방전 전류와 이때의 전압 변화를 나타내고 있다. 이중 순수한 아연 전극이 경우 충방전 사이클이 증가될수록 방전시의 전압 강하가 뚜렷하여 3사이클 이후부터는 방전 전압이 거의 1.5 V 이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 무부하 상태와 충전시에도 점차 무부하 전압과 충전 전압은 사이클 횟수가 증가할수록 하강하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 5.14은 5 A의 전류로 70분간 1회째 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 순수한 아연 전극의 경우 1.55 V 정도의 가장 높은 방전 전압을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 순수아연전극의 경우 부식전위가 낮으므로 초기의 양극과 음극의 전위차 크기 때문으로 사료된다. 그리고 Fig. 5.15은 5 A의 전류로 70분간 3회째 방전시의 방전 전압의 변화를 나타내고 있다. 순수한 아연 전극의 경우 3회째의 방전 사이클에서 여전히 다른 첨가제가 들어간 경우보다 비교적 높은 전압을 유지하고 있으나 1회째의 방전 전압보다 상당히 하강하였음을 알 수 있다. 그러나 첨가제가 들어간 전극의 경우 방전 전압이 1회째의 사이클에서 약 1.46 ~ 1.52 V 영역에 위치하던 전압 이 3회째의 방전 사이클에서 오히려 1.48 ~ 1.57 V로 전반적으로 상승 하였음을 보여 주고 있다. 이것은 첨가제를 첨가함에 따라 충방전 성능이 개선되었기 때문이다.

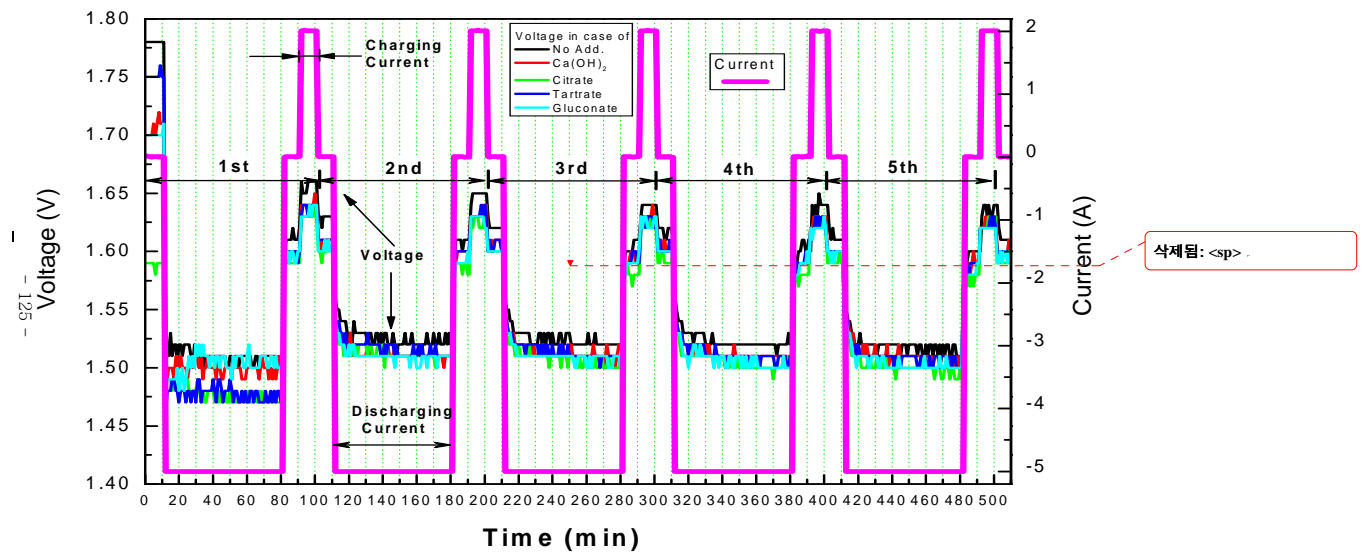


Fig. 5.13 Variation of charge-discharge accelerated cycle life test of Zn electro

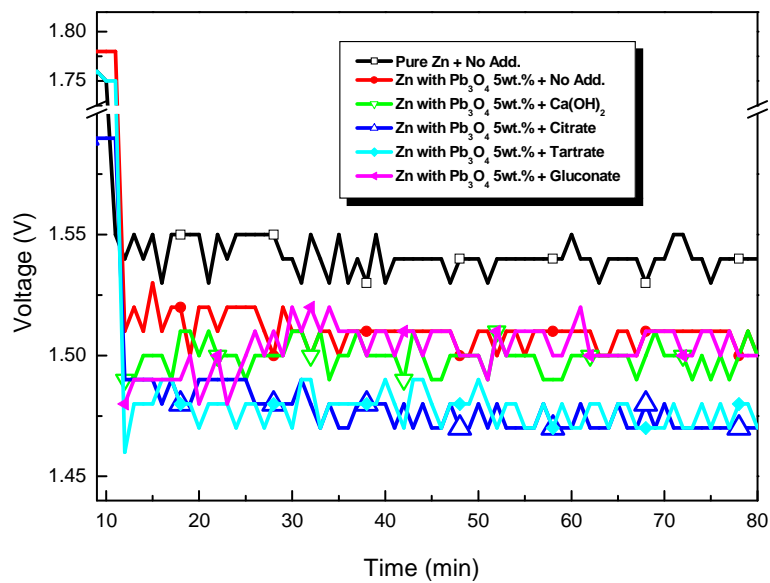


Fig. 5.14 Variation of discharging voltage of the 1st cycle.

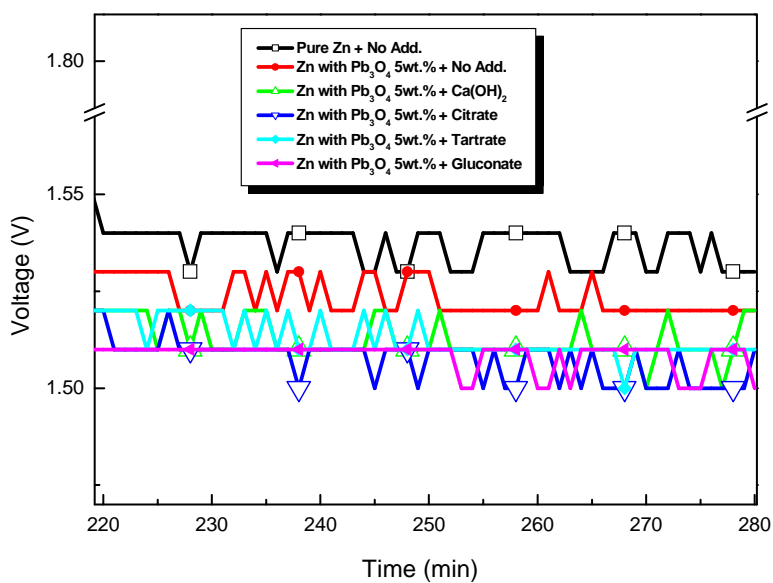


Fig. 5.15 Variation of discharging voltage of the 3rd cycle.

한편 Fig. 5.16은 2 A의 전류로 10분간 충전하였을 경우의 1회째 충전 사이클의 충전 전압의 변화이다. 순수한 아연 전극과 Pb_3O_4 를 첨가한 경우 가장 높은 충전 전압을 보여주고 있으며 citrate 첨가의 경우가 가장 낮은 전압을 나타내고 있다.

그리고 Fig. 5.17의 3회의 충전 사이클에서는 Pb_3O_4 만을 첨가한 아연 전극과 순수한 아연 전극의 충전 전압이 초기 사이클보다 다소 하강하였으나 다른 첨가제의 경우 1.63 ~ 1.65 V의 충전 전압을 유지하여 가혹한 조건의 방전 사이클에서도 계속적으로 아연 전극의 충전 성능이 저하되지 않았다. 이러한 경향은 4회 및 5회의 사이클에서도 같은 경향을 나타내었다. 또한 충전 후의 무부하 상태에서도 첨가제를 첨가한 경우가 무첨가에 비해서 높은 전압을 나타내었다.

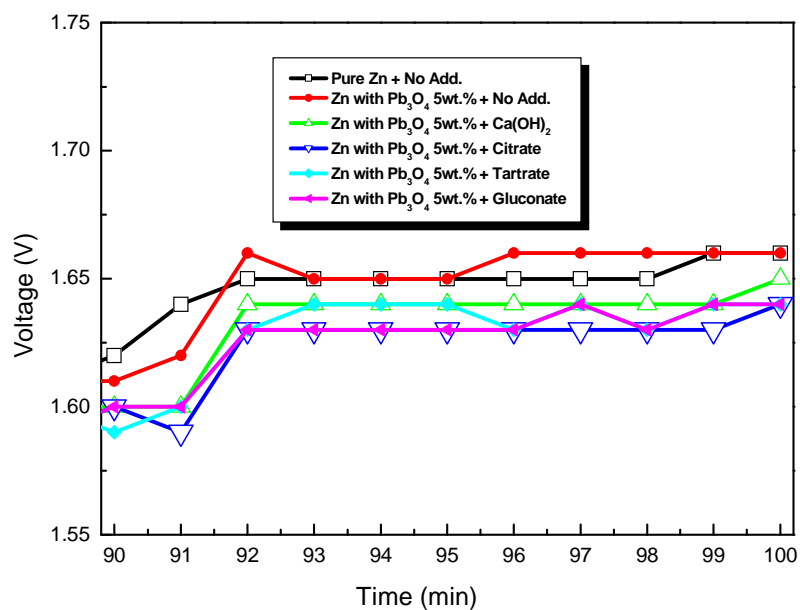


Fig. 5.16 Variation of charge voltage of the 1st cycle.

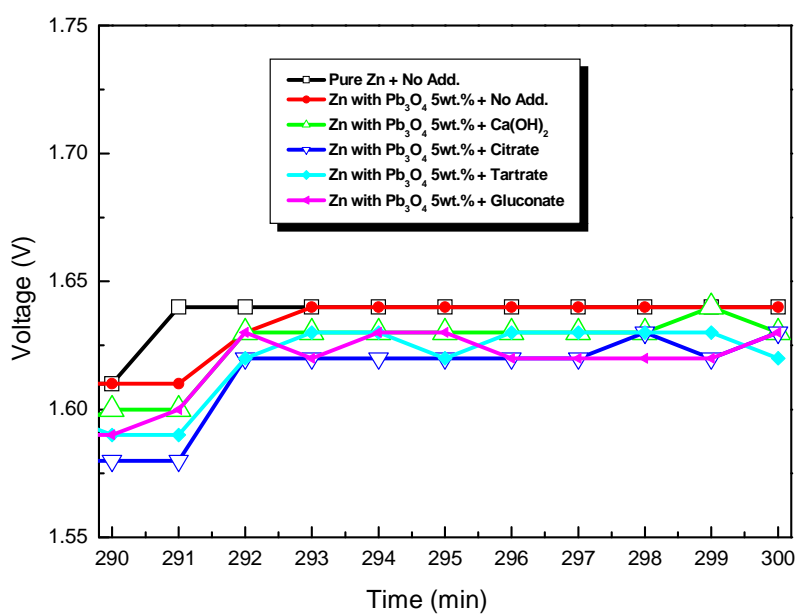


Fig. 5.17 Variation of charge voltage of the 3rd cycle.

5.3.5 Morphology 관찰 및 분석

Fig. 5.18 ~ Fig. 5.20은 시험편을 각각의 전해액에 3, 5, 7일간 침지 시킨 후 350배로 확대하여 구한 표면의 SEM 사진이다.

Pb_3O_4 5wt.%가 첨가된 전극의 경우와 이 전극을 첨가제를 첨가한 전해질 용액에 침지한 경우 첨가제의 종류에 따라 표면 형상이 다소 다르나 순수한 아연 전극의 표면과 비교하여 보면 대체로 표면상의 결정 입자가 상대적으로 조대해졌음을 알 수 있다. 그러나 tartrate가 첨가된 전극의 표면 상태의 양상은 다른 첨가제의 경우와 비교하여 비교적 결정입자가 적으며 치밀한 침상 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 그리고 순수 아연 전극의 경우에는 표면에 많은 미세 기공이 존재하여 치밀하지 못함을 보여주고 있으며 이러한 표면 상태는 전지의 사이클 수명을 단축시켜 충방전 성능을 저하시키는 것으로 사료된다.

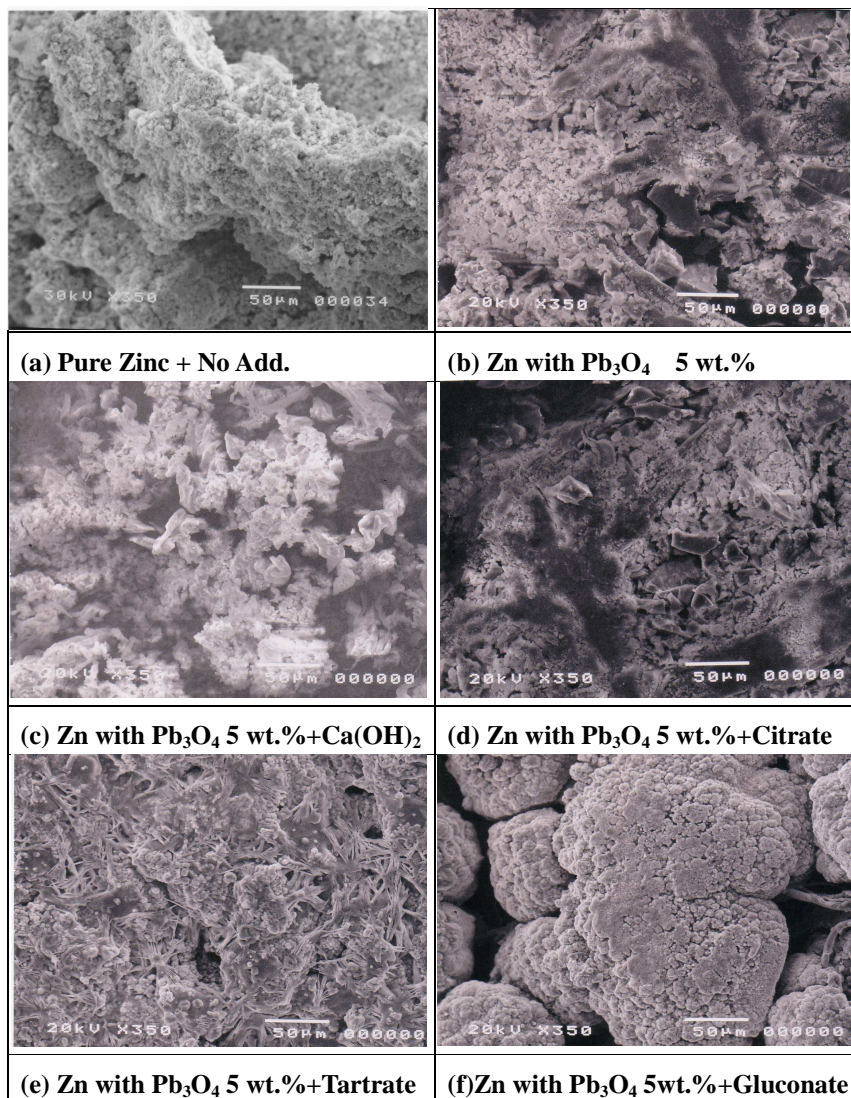


Fig. 5.18 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 3 days submerged.

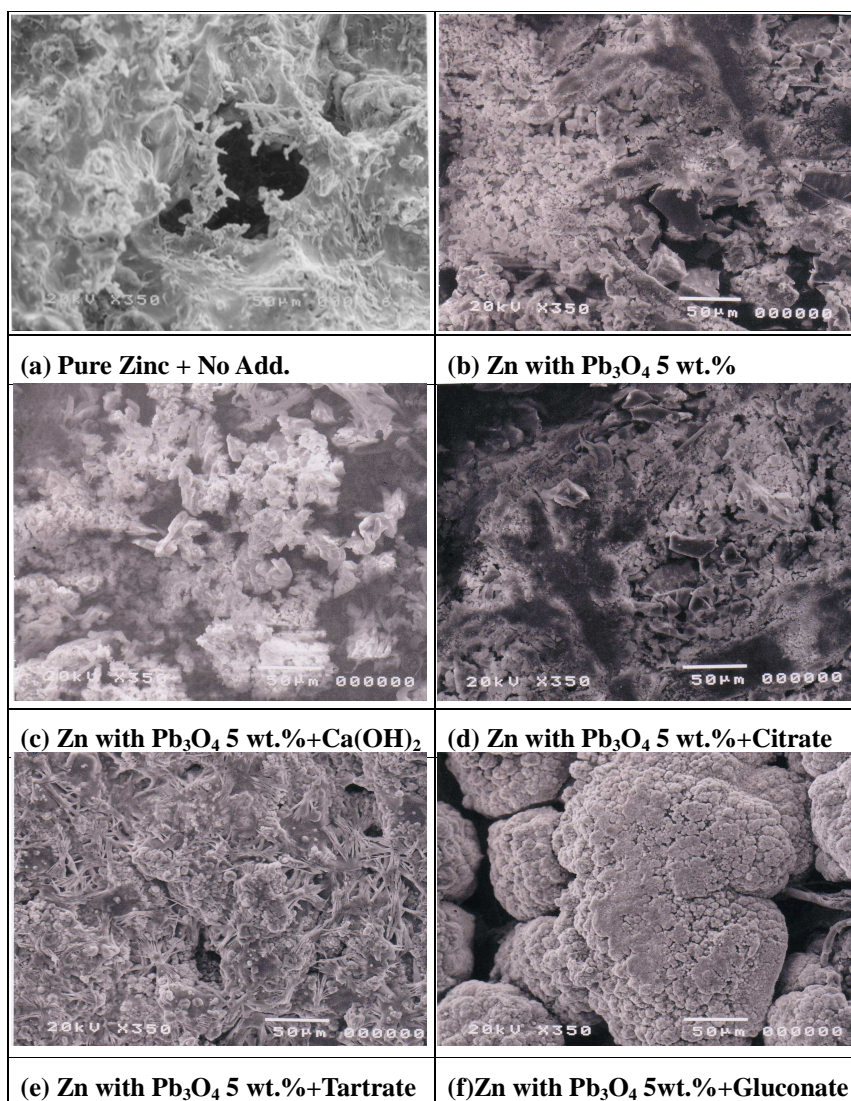


Fig. 5.19 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 5 days submerged.

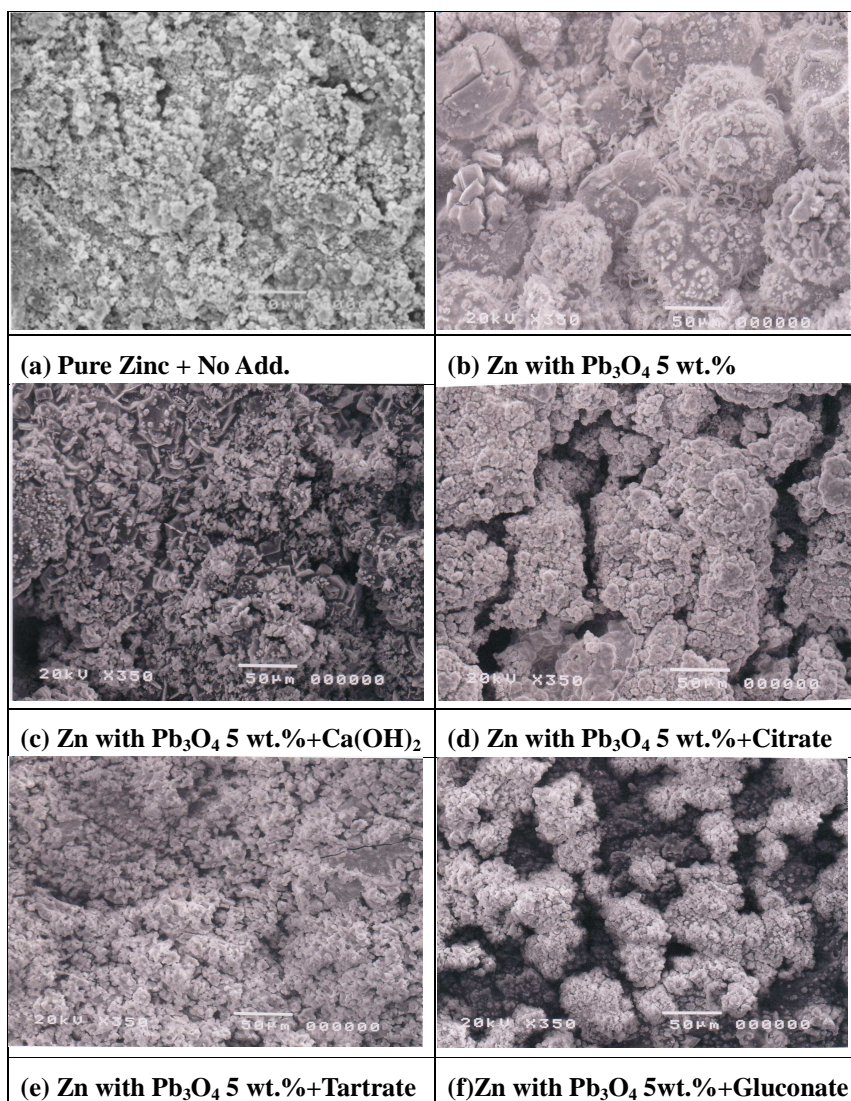


Fig. 5.20 SEM photographs of Zn specimen in 40 wt.% KOH solution with additives after 7days submerged.

5.4 결 론

지금까지 40 wt.% KOH 용액에 순수한 아연 전극과 아연 전극에 Pb_3O_4 5 wt.%만을 첨가한 아연 전극, 그리고 Pb_3O_4 5 wt.%를 첨가한 아연 전극에 4종류의 첨가제를 전해질 용액에 첨가한 경우 각각의 아연 극의 분극 특성, 충방전 특성 및 순환전류전압 곡선 그리고 표면의 SEM 사진 고찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Pb_3O_4 가 첨가된 아연 전극의 경우 부식 전위값은 순수한 아연 전극보다 상대적으로 다소 높은 값을 나타내었으며 첨가제를 첨가함에 따라 부식전위는 다시 하강하는 경향을 나타내었다.
- 2) Pb_3O_4 와 전해질 첨가제가 첨가된 아연 전극들은 대체적으로 부식 전위가 시간이 경과하여도 안정적이었으며 부식전류밀도 또한 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 tartrate 첨가의 경우 침지 7일 후 가장 낮은 부식전류밀도를 나타내었다.
- 3) 50회의 순환전류전압 실험에서 tartrate 첨가의 경우가 상승 및 하강 곡선상의 활성화 한계전류밀도가 가장 큰 값을 나타내었다.
- 4) 충방전 사이클실험에서 첨가제가 들어간 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 방전 전압과 충전 전압의 하강 폭이 크지 않았다
- 5) SEM 사진의 고찰에서 첨가제를 첨가함에 따라 결정입자가 크게 나타났으며 다만 tartrate 첨가의 경우에는 결정입자가 적었으며 표면 상태 역시 치밀함을 보여주었다.
- 6) 본 실험의 결과 Pb_3O_4 가 들어간 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 첨가제를 첨가함에 따라 내식성 향상 및 충방전 성능의 개선에 도움이 된다는 사실을 알 수 있었으며 특히 tartrate 첨가의 경우 그 효과가 가장 우수함을 알 수 있었다.

6. 총괄 결론

아연/산화은 2차 전지는 고농도 알칼리 용액에서의 아연 전극의 높은 용해도와 아연 전극의 빠른 전기화학적 반응성으로 인하여, 아연 활물질의 재배치에 따른 형상변화와 아연 전극의 수지상 결정의 생성으로 2차 전지로서는 사이클 수명이 매우 짧다. 본 실험에서는 아연 전극과 Pb_3O_4 를 혼입하여 전극 표면의 수지상 결정의 생성을 억제하여 내식성을 향상시키고 동시에 전지의 안정성을 저해하지 않는 적절한 범위의 Pb_3O_4 혼입량을 결정하고자 하였으며 또한 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate 및 gluconate 등 4 가지 종류의 물질이 첨가된 40 wt. % KOH 전해액에서 전지로서의 성능 향상 여부를 연구하였다. 그리고 본 연구를 통하여 얻어진 연구결과를 다음과 같이 요약하였다.

먼저 제 3장 “아연/산화은 2차 전지에서 아연 전극의 성능에 미치는 첨가제의 영향”에서는 전해액 내에 Pb_3O_4 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate, 그리고 gluconate를 혼합하여 그 복합적인 효과를 검증하였고 그 결과 Pb_3O_4 의 경우 전해질 첨가시 과량 첨가될 경우 아연 전극의 전위를 상승시켜 전지의 기전력을 저해할 수 있으나 0.5 wt.%가 첨가된 경우 아연 전극의 내식성을 향상시켰으며 또한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate 및 gluconate 첨가제의 경우 Pb_3O_4 와 함께 첨가될 경우 Pb_3O_4 단독으로 첨가된 경우보다 내식성은 다소 저하하였으나 모두 아연/산화은 2차 전지의 성능을 향상시키는 효과가 있었으며, 특히 tartrate의 경우 아연 전극의 내식성과 충방전 성능 향상에 안정적으로 기여하며 아연 전극이 수명을 단축시키는 표면의 수지상 결정의 성장을 억제하는 것을 확인하였다.

그리고 적정량의 Pb_3O_4 가 전해액에 첨가될 경우 아연 전극의 내식성을 향상시킨다는 것을 확인하였으나 아연 전극의 경우 충방전이 반복됨에 따라 표면의 아연의 탈락이 심하므로 지속적인 내식성 향상효과를 도모하기 위해서는 Pb_3O_4 를 아연 전극 자체에 혼입하였다. 그러나 Pb_3O_4 의

경우 과량이 첨가될 경우 전지의 기전력이 상승하므로 적절한 혼입량을 결정할 필요가 있다. 따라서 제 4장 “아연/산화은 2차 전지에서 Pb_3O_4 첨가량에 따른 아연 전극의 내식성 변화”에서는 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극을 제조하고 각각의 성능평가를 통해 적정량의 Pb_3O_4 의 혼입량을 결정하고자 하였다. 실험 결과 Pb_3O_4 3, 5wt. % 첨가의 경우 순수한 아연 전극에 비해 침지 일수가 경과하여도 부식전위가 안정적이었으며 부식전류밀도 또한 안정적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이 중 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 침지 일수가 지남에 따라 부식전류밀도는 낮아졌으나 침지 7일째에 부식전위가 3일째의 부식 전위값보다 90 mV정도 상승하였다. 그리고 충방전 사이클 실험에서 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비교하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 충방전 전압의 변화폭이 거의 없었다. 그러나 SEM 사진을 통한 표면 형상을 고찰한 결과 Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극 표면의 결정입자는 침지 일수가 증가하여도 표면입자의 침식 정도가 순수 아연 전극의 경우보다 작았으며 표면 상태 역시 상대적으로 치밀함을 보여주었다. 따라서 본 실험의 결과 0, 3, 5, 7 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 특히 5 wt.% Pb_3O_4 가 혼입된 아연 전극의 경우 내식성 뿐만 아니라 전지의 안정성 측면에서도 뛰어나다고 사료되었다.

끝으로 제 5장 “아연/산화은 2차 전지에서 Pb_3O_4 가 첨가된 아연 전극에 미치는 전해질 첨가제의 영향”에서는 가장 적절한 혼입량인 5 wt.% Pb_3O_4 가 첨가된 아연 전극을 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, citrate, tartrate 및 gluconate 4종류의 첨가제가 용해된 40 wt.% KOH 전해액에서 실험하여 첨가제 상호간의 복합적인 상승 효과를 검토하였고 그 결과 Pb_3O_4 와 전해질 첨가제가 첨가된 아연 전극들은 대체적으로 부식 전위가 시간이 경과하여도 안정적이었으며 부식전류밀도 또한 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 첨가제 중 tartrate의 경우 침지 7일 후 가장 낮은 부식전류밀도를

나타내었으며 또한 50회의 순환전류전압 실험에서 tartrate 첨가의 경우가 상승 및 하강 곡선상의 활성화 한계전류밀도가 가장 큰 값을 나타내었다. 충방전 사이클실험에서도 첨가제가 들어간 경우 순수한 아연 전극의 경우에 비하여 사이클 실험 횟수의 증가에 따른 방전 전압과 충전 전압의 하강 폭이 크지 않았다. SEM 사진을 통한 표면 형상의 고찰에서도 tartrate 첨가의 경우에는 결정입자가 적었으며 표면 상태 역시 치밀함을 보여주었다. 실험의 결과 Pb_3O_4 가 들어간 전극의 경우 순수한 아연 전극에 비하여 내식성이 향상되었으며 첨가제를 첨가함에 따라 내식성 향상 및 충방전 성능의 개선에 도움이 된다는 사실을 알 수 있었으며 특히 tartrate 첨가의 경우 그 효과가 가장 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) L. J. Giltner, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, p.27 (1996).
- 2) St. Dallek, W. G. Cox, W. P. Kilroy, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ., p.31 (1996).
- 3) St. D. James, R. Serenyi, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ., p.389 (1996).
- 4) Z. Adamedes, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ., p.390 (1996).
- 5) M. Kanda et al., Toshiba Review p.124, p.3 (1979).
- 6) F. R. McLarnor, E. J. Cairns, J. Electrochem Soc., vol.138, p.645 (1992).
- 7) J. Jindra, J. Power Sources vol.37, p.297 (1992).
- 8) N. Tassin, G. Bronoel, J. F. Fauvarzue, A. Millot, Proc. 37th Power Sources Conference, Cherry Hill, NJ, p.378 (1996).
- 9) R. Jain, T. C. Adler, F. R. McLarnor, E. J. Cairns, J. Appl. Electrochem, vol.22, p.1039 (1992).
- 10) J. McBreer, J. Electrochem Soc. vol.119, p.1620 (1972).
- 11) K. W. Choi, D. Hamby, D. N. Berrior, J. Newman, J. Electrochem. Soc., vol.123, p.1628 (1976).
- 12) 특허공보(B2), 일본전지, 평4-16905 (1992).
- 13) D. M. McArthur, in D. H. Collins(ed.), Power Source, 3, Oriel Press. , p.91 (1971).
- 14) Var Loar, MnO₂ Symposium I Cleveland Ohio, J. Electrochem, p.47 (1975).
- 15) Albert Himy, Silver-Zinc Battery: Best practices, Facts and Reflections, Vantage Press, New York p.15, p.35 (1995).

- 16) G. Feuilade et. al., J. Electrochemical Acta, vol.14, p.833 (1966).
- 17) A. V. Joshi, "Fast Ion Transport in Solids" North Holland Publishing Co., p.489.
- 18) E. A. Guggenheim, "Mixture" Oxford, London (1952).
- 19) J. B. Wagner, "Fast Ion Transport in Solids" North Holland Publishing Co., p.489
- 20) E.G. Gagon, J. Electrochem. Soc. vol.138, p. 3173 (1991).
- 21) V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 26, 957; Cemical Abstracts: 108 P189965F.
- 22) V. Takashi, I. Yoshkazy, Jpn. Patent, 63, 19, 767; Cemical Abstracts:106 P1537118F.
- 23) R. Renuka, S. Ramamurthy, K. Muralidharan. Journal of Power Sources, vol.76, p.197-209 (1998).
- 24) K.J. Caine, C.A. Melandres, V.A. Maroni, J. Electrochem. Soc. , vol. 134 p.519 (1987).
- 25) K. Shakuntala, A. Renuka, Micellar Association of Tryptophan in Electrolyte Medium, Proc. Int. Seminar on Elecronalytical Techniques and Instrumentation, Nov. India, p. 38-43 (1987).
- 26) 김홍규, 한국부식학회지 vol.25, p.100-110 (1996).
- 27) R. Shivkumar, G. Paruthimal Kalaigan, T. Vasudevan. Journal of Power Sources, vol.75, p.90-100 (1998).
- 28) Albert Himy, Silver-Zinc Battery: Best practices, Facts and Reflections, Vantage Press, New York, p.8 (1995).
- 29) Albert Himy, Silver-Zinc Battery: Best practices, Facts and Reflections, Vantage Press, New York, p.9 (1995).
- 30) S. Furukawa, M. Nogami, M. Todokora, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 03, 046, 759 (1991).

- 31) J. W. Diggle, A. R. Despic. and J. O' M. Bockris , J. Electrochem. Soc. ,
vol.116, p.1503 (1969).
- 32) F. Mansfeld and S. Gilman , J. Electrochem. Soc., vol.117, No.9,
September p.1154 (1970).
- 33) John W. Diggle and A. Damjanovic , J. Electrochem. Soc., vol.117,
No.1, January p.65 (1970).
- 34) A. R. Ault, E. J. Frazer, J. of Applied Electrochemistry, vol.18, p.583
(1988).
- 35) J. McBreen , M. G. Chu and G. Adzic , J. Electrochem. Soc., Vol.128,
No.11 , November p.2287 (1981).
- 36) D. J. Mackinnom , J. M. Brannen, and R. C. Kerby, J. of Applied
Electrochemistry, vol.9, p.55 (1979).
- 37) E. J. Frazer, J. Electrochem. Soc., vol.135, p.2465 (1988).
- 38) F. Mansfeld and S. Gilman, J. Electrochem. Soc., vol.117, No.10,
October, p.328 (1970).
- 39) T. P. Dirkse and R. Timmer, J. Electrochem. Soc., p.116, p.162,
(1969).
- 40) R. E. F. Einerhand, W. H. M. Visscher, E. Barendrecht , J. of Applied
Electrochemistry, vol.13, p.799 (1988).
- 41) Z. Mao, S. Srinivasan , A. J. Appleby , J. of Applied Electrochemistry
vol.22, p.693 (1992).
- 42) J. O. M. Bockis, Z. Nagy and A. Damjanovic, J. Electrochem. Soc., Vol.
119, No.3, p.285 (1972).
- 43) T. P. Dirkse, J. Electrochem.Soc., vol.126, No.4, April, p.541 (1979).
- 44) Yu-chi Chang and Geoffrey Prentice, J. Electrochem. Soc., vol.132,
No.2, February, p.375 (1985).
- 45) Geoffrey Prentice, Yu-chi Chang and Xuning Shan, J. Electrochem. Soc.,

- vol.138, No.4, April, p.890 (1991).
- 46) I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, J. Electrochem.Soc., vol.122, No.9, September, p.1206 (1975).
- 47) T. P. Dirkse, J. Electrochem. Soc., vol.128, No.7, July, p.1421 (1981).
- 48) T. P. Dirkse and N. A. Hampson, Electrochimica Acta, vol.17, p.387 (1972).
- 49) S. Szpak and C. J. Gabriel, J. Electrochem. Soc., vol.126, No. 11, November, p.1914 (1979).
- 50) 문경만, 알기쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, p.49~50 (1999).
- 51) M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., vol.128, No.3, March, p.524 (1981).
- 52) D. C. W. Kannangara and B. E. Corway, J. Electrochem. Soc., vol.134, No.4, April, p.894 (1987).
- 53) M. C. H. Mckubre and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., vol.128, No.3, March, p.524 (1981).
- 54) G. T. Rogers, K. J. Taylor, J. Electronal. Chem., vol.167, p.251 (1984)
- 55) R. D. Naybour, Electrochimica Acta, vol.13, p.763 (1968).
- 56) J. N. Jovicevic, D. M. Drazic and A. R. Despic, Electrochimica Acta, vol.22 (1977).
- 57) F. Mansfeld and S. Gilman, J. Electrochem. Soc., vol.117, No. 12, December, p.1521 (1970).
- 58) Carl. H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich, Electrochemistry, Wiley-VCH, 2nd edition, p.204 (1998).
- 59) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, tran. J.A Franklin, Houston, TX : Nace, p.408 (1966).
- 60) Arthur Fleischer, Zn-Silver oxide batteries, John Willey & Sons, INC.,

p.51-57 (1971).